

行业标准《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：
杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》

编
制
说
明

（预审稿）

赣州有色冶金研究所有限公司

二〇二四年五月

行业标准《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》

（预审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2022 年 11 月 22 日，工业和信息化部《关于印发 2022 年第三批行业标准修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]312 号）的要求，行业标准《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》制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：2022-1725T-YS，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草，项目周期 24 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，广东省科学院工业分析检测中心，浙江创欣新材料有限公司，广东广晟稀有金属光电新材料有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，昆明冶金研究院，宁夏东方钽业股份有限公司分析检测中心，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，稀美资源（广东）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）检验认证有限公司和广东省科学院工业分析检测中心是一验单位，在标准的制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证，同时提供试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。

浙江创欣新材料有限公司，广东广晟稀有金属光电新材料有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，昆明冶金研究院，宁夏东方钽业股份有限公司分析检测中心，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，稀美资源（广东）有限公司是二验单位，在标准制定过程中对试验样品进行测试提供精密度数据，并对标准、研究报告和编制说明提出了相

应的修改建议。

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

(三) 主要工作过程

1. 预研阶段

钽铁、铌铁精矿化学分析方法（YS/T 358）自实施以来已有十几年的时间，在这期间钽铁、铌铁精矿化学分析方法方面有了很大发展，尤其是近几年，随着仪器分析的革新发展，各种新型仪器及分析方法广泛应用于化学分析领域，仪器分析方法已经成为分析化学重要的组成部分。此外，仪器分析无论在精密度、准确度还是排除干扰元素方面都是传统的化学法所无法比拟的。近十年来，电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）在实验室的普及率得到了很大提高。随着发展需要，企业在应用分析方法标准的时候，更加注重检测的效率，一次制样，同时测定多个范围类同的检测元素已成为需求趋势。钽铁、铌铁精矿现行行业分析方法标准共 12 个部分，杂质元素均为单元素测定，其中钛、锡、钨等杂质元素采用滴定法或分光光度法测定，尚未有仪器分析方法，一定程度上不能满足企业对检测效率的需求。亟需建立一个杂质含量的仪器测定方法

2. 立项阶段

2021 年度，赣州有色冶金研究所有限公司在有色标委会上，提出了《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》制定的立项报告并进行了答辩，与会专家就此方法的制定进行讨论；2022 年 11 月，根据工业和信息化部《关于印发 2022 年第三批行业标准修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]312 号）的要求，行业标准《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的制定任务下达，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 2022-1725T-YS，，周期为 24 个月。

3. 起草阶段

2023 年 4 月 24 日-27 日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在武汉组织召开了《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》等的国行标制修订任务落实会，确定由国标（北京）检验认证有限公司，广东省科学院工业分析检测中心，浙江创欣新材料有限公司，广东广晟稀有金属光电新材料有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，昆明冶金研究院，宁夏东方钽业股份有限公司分析检测中心，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，稀美资源（广东）有限公司一共 10 家单位参与起草验证。

2023 年 5 月，赣州有色冶金研究所有限公司组建《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准编制小组，确定编制组成员，落实试验任务分工，确定标准编审原则。

2023年8月,全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在贵阳组织召开了《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第13部分:杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》讨论会,会上标准编制组介绍了方法实验方案及相关试验结果。

2024年1月,标准编制组完成方法所有试验工作,形成方法讨论稿和方法研究报告。1月15号,将统一样和方法研究报告邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

截止2024年3月底,各验证单位陆续完成验证实验,并将验证报告返回至起草单位。

在标准验证过程中,除文字上的修改及序号错误等,各验证单位提出意见如下:

1) 国标公司:

1. 酸分解法当样品含量为2%~4%时,标准曲线未覆盖。采纳。在分取体积表中质量分数调整为0.10%~2.00%和>2.00%~20.00%。

2. 测定样品中待测元素的含量二氧化钛0.7%~5%,锡0.5%~18%,三氧化钨0.4%~10%,锰0.6%~10%,结论中规定待测元素的测定范围为二氧化钛0.10%~8.00%,锡0.50%~20.00%,三氧化钨0.20%~10.00%,锰0.20%~10.00%。实验样品未包含测定元素的全部的上下限。样品均为天然样品,含量范围基本覆盖测定范围,

3. 加标回收应在称样后加入,不应在样品溶解完后在进行。因钽铁铌铁精矿无标准物质,加标实验采用加入标准溶液的方式,故选择在样品溶解后加入。

2) 广州院:

碱熔法:1、2.1.5.4.2中,“再不断搅拌下滴加35 mL 盐酸(2.1.3.4)”改为“在不断搅拌下加入35 mL 盐酸(2.1.3.4)”;采纳

2、2.1.5.4.2中,“使溶液酸化,冷却后移入250 mL 塑料容量瓶中”改为“使溶液酸化,加热煮沸,冷却后移入250 mL 塑料容量瓶中”;采纳

酸溶法:1、3.2 结果讨论中标题序号有误,3.2.1直接跨越到5.2;采纳

2、5.5 方法精密密度试验中,没有进行锡的精密密度试验,建议把“对统一样1#~13#分别进行了11次重复测定”改为“对统一样1#,3#~13#分别进行了11次重复测定”或重新编号;采纳。

3、3.2.1 样品酸溶分解试验结论中,“加入盐酸量越多,样品分解效果越差”,从表15的数据中并不能体现这一趋势。采纳。应为“加入盐酸量越多,样品中锰分解效果越差”。

3) 汉唐:

1、酸溶法中,消解样品所用酸量加倍,并将加水量减少。不采纳。已做酸用量实验,现用酸量可分解样品完全,酸用量加倍,后续测定时酸量过大,对仪器损耗大。

2、Sn的谱线建议增加189.989nm,本实验室仪器上189.930nm强度较低,校准曲线无线性。采纳

4) 桂林院:

1、方法4.7和5.7中待测元素的质量分数“ w_x ”改为“ ω_x ”。采纳。

2、“试验数据处理”未规定结果有效位数。采纳。

5) 稀美:

碱熔法:熔融温度控制在680℃左右,温度过高造成镍坩埚腐蚀严重。不采纳。钽铁铌铁均属于难融金属,温度低样品分解不完全。

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、会议等形式对《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第13部分:杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)征询意见。

截至 2024 年 5 月，通过邮件等方式向 13 家相关单位发送《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿），收到回函 9 家，回函并有建议或意见的单位 8 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。

2024 年 5 月 16 日《钽铁、铌铁精矿化学分析方法第 13 部分：杂质含量的测定 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。

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 20001.4-2018《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：本标准以满足我国钽铁、铌铁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

本次标准制定过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1. 测定方法

电感耦合等离子体原子发射光谱法是目前主流的仪器分析方法，具有适用性广，准确度高，检测范围宽，可同时测定多元素，检测效率高等特点，适合钽铁、铌铁精矿中多元素杂质含量测定。因此本次标准制定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钽铁、铌铁精矿中杂质含量。

2. 测定元素

现行钽铁、铌铁精矿化学分析方法均为单元素测定方法，其中二氧化钛采用双安替吡啉甲烷分光光度法，三氧化钨采用硫氰酸盐分光光度法，锡采用碘酸钾滴定法，锰采用原子吸收光谱法，各元素分别按不同方法检测，分析效率较低。本方法制定时主要是考虑将二氧化钛、三氧化钨、锡及锰 4 个元素采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，并根据国标委《2024 年全国标准化工作要点》“完善两化融合标准体系，持续优化国家标准和行业标准体系，围绕产业领域发展需求，加大力度整合一批、修订一批、制定一批、废止一批标准”的精神，对方法系列中采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定的铀、钍、铁及铈 4 个方法进行文本整合，故本方法测定元素包含二氧化钛、三氧化钨、锡、锰、铀、钍、铁及铈。

3. 测定范围

在制定本方法时，根据钽铁、铌铁精矿产品现状并结合生产厂家及使用厂家的含量要求在此基础上同时结合日常检测样品的实际情况，确定了各元素的测定范围为：二氧化钛 0.10 %~8.00

%，锡 0.50 %~20.00 %，三氧化钨 0.20 %~10.00 %，锰 0.20 %~10.00 %，铁 0.50 %~20.00 %，铀 0.001 %~1.00 %，氧化钍 0.001 %~0.50 %，锑 0.005 %~0.50 %。

（二）主要试验和验证情况分析

本次标准制定主要是考察了二氧化钛、三氧化钨、锡及锰 4 个杂质元素采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定时的各项条件试验，并研制了 13 个不同梯度、不同类型的钽铁、铌铁精矿统一样，进行了准确度和精密度试验。因铀、钍、铁及锑 4 个元素原方法是采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，本次试验未再考察。

1.方法一：二氧化钛、锡、三氧化钨、锰的测定 碱熔法

1.1 方法原理

试料以过氧化钠熔融，用水浸取，加入氢氟酸络合钨、锡、钽、铌等元素，用盐酸酸化，以氦等离子体光源激发，进行光谱测定，通过工作曲线计算相应元素含量。

1.2 条件试验

1.2.1 样品分解试验

本方法最大的难点在于样品分解方式的选择上，钽铌本就属于难溶金属，锡钨性质各不相同。钽铁、铌铁精矿通常采用氢氟酸+硝酸在反应釜中分解、过氧化钠碱熔、焦硫酸钾熔融等方式，用统一样 9#按不同方式分解，结果见下表 2。

表 2 样品分解试验

统一样 9#	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn	现象
1 次反应釜（2mLHF+1mLHNO ₃ ）	0.717	0.385	0.453	9.887	有渣
微波消解（2mLHF+1mLHNO ₃ ）	0.709	0.422	0.445	9.929	有渣
6g 焦硫酸钾（浸取液：80mL (1+1)HCl, 20mL (1+1)H ₂ SO ₄ ）	0.722	4.523	0.127	9.783	清亮
5g 过氧化钠碱熔（5mLHF, 35mLHCl 酸化）	0.711	17.801	0.443	9.863	清亮
5g 过氧化钠（10mLH ₃ PO ₄ , 25mLHCl 酸化）	0.123	5.380	0.117	9.671	有沉淀，不清亮
5g 过氧化钠（5mLH ₂ SO ₄ , 25mLHCl 酸化）	0.453	16.857	0.135	11.234	有沉淀，不清亮
现行标准	0.72	17.42	0.48	9.84	

从上述结果间比对及与现行标准方法结果比对可看出，用氢氟酸+硝酸的方式分解样品后，锡结果严重偏低；焦硫酸钾熔融对于钛、锰含量测定结果可行，锡、钨结果偏低；过氧化钠碱熔磷酸络合方式锰含量测定可行，其余元素结果偏低，且样品酸化过程中有沉淀出现；过氧化钠碱熔硫酸络合方式结果整体偏低，样品酸化过程中有大量沉淀出现影响测定结果；采用过氧化钠碱熔氢氟酸络合方式整体结果与现行标准测定结果一致，且样品清亮无沉淀。故实验选择采用过氧化钠碱熔氢氟酸络合的方式分解，标准系列溶液加入空白溶液与试液基体匹配后测定。

验证单位结论一致。

1.2.2 过氧化钠用量试验

钠对仪器测定有影响，试验对过氧化钠的用量进行了考察，对统一样 9#分别用镍坩埚和高铝坩埚（钽铁、铌铁精矿中铁含量一般较高，加上铁坩埚本身带入的铁量，易造成铁基体浓度过高，影响测定，故不考虑用铁坩埚）加入不同量的过氧化钠进行熔融，测定结果如表 3 所示。

表 3 过氧化钠用量试验

坩埚	过氧化钠量	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
----	-------	------------------	----	-----------------	----

镍坩埚	3g (垫 2g, 覆盖 1g)	0.758	17.972	0.464	9.972
	4g (垫 2g, 覆盖 2g)	0.711	17.801	0.443	9.863
	5g (垫 3g, 覆盖 2g)	0.718	17.953	0.448	9.826
高铝坩埚	3g (垫 2g, 覆盖 1g)	0.707	17.858	0.435	9.845
	4g (垫 2g, 覆盖 2g)	0.712	17.725	0.421	9.785
	5g (垫 3g, 覆盖 2g)	0.703	17.685	0.443	9.892

结果表明, 3-5g 过氧化钠均能分解样品, 两种坩埚结果一致, 考虑样品分解充分及上机测定时钠量尽可能少, 同时高铝坩埚操作性较差, 成本更高, 试验选择用镍坩埚加入 4g 过氧化钠熔融分解样品。

验证单位结论一致。

1.2.3 分析谱线的选择

通过查阅资料及谱线表, 选择钛谱线 323.452 nm、334.941 nm、337.280 nm、338.376 nm, 锡谱线 189.930 nm、235.484 nm、242.949 nm、283.999 nm, 钨谱线 207.911 nm、209.475 nm、224.875 nm、276.427 nm, 锰谱线 257.610 nm、259.373 nm、260.569 nm、280.106 nm、293.306 nm, 配置一套纯钛标准系列: 0 $\mu\text{g/mL}$, 0.2 $\mu\text{g/mL}$, 0.5 $\mu\text{g/mL}$, 1 $\mu\text{g/mL}$, 5 $\mu\text{g/mL}$, 10 $\mu\text{g/mL}$, 用此标准系列对预选择的谱线进行轮廓扫描绘制了系列标准的轮廓图和工作曲线图, 用共存离子溶液 (Fe: 20 $\mu\text{g/mL}$, Si: 10 $\mu\text{g/mL}$, Cu、Pb、Zn、Co、Al、Ca、Bi、Ba、U 各 5 $\mu\text{g/mL}$, Th、Sb 各 2 $\mu\text{g/mL}$)、TaNb 溶液 (Ta、Nb 各 120 $\mu\text{g/mL}$, Zr、Hf 各 20 $\mu\text{g/mL}$) 及 Ni 溶液 (500 $\mu\text{g/mL}$) 对选定的谱线进行轮廓扫描。结合工作曲线的相关系数、信噪比和强度, 共存离子及 TaNb、Ni 等基体元素干扰情况选择了合适的分析谱线, 各元素测定谱线波长见标准文本表 1。

验证单位结论一致。

1.2.4 氢氟酸盐酸加入量试验

试样过氧化钠熔融后, 先用氢氟酸络合钨、钼、铌等元素, 再用盐酸将试液酸化, 试验分别对氢氟酸及盐酸的加入量进行考察。统一样 9#过氧化钠熔融后, 按表 4 加入不同量氢氟酸和盐酸, 测定结果如表 4 所示。

表 4 氢氟酸量试验

氢氟酸	盐酸	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
3mL	35mL	0.709	18.114	0.438	9.787
5mL	35mL	0.711	17.801	0.443	9.863
7mL	35mL	0.731	17.782	0.446	9.841
10mL	35mL	0.724	17.754	0.448	9.921
5mL	25mL	0.753	18.024	0.465	9.945
5mL	30mL	0.721	17.932	0.451	9.912
5mL	40mL	0.719	17.846	0.447	9.805

数据表明, 氢氟酸 3-10mL 均能络合钨等元素, 盐酸 25-40mL 均能使试液酸化, 锡等元素不水解。综合考虑, 试验选择 5mL 氢氟酸+35mL 盐酸。

验证单位结论一致。

1.2.5 上机测定酸度选择试验

因锡易水解，钼钨等元素虽氢氟酸络合，但氢氟酸酸度不足时易水解，试验考察试液分取后，上机测定时试液酸度的选择。统一样 9#按分析步骤分解后，按表 5 所示加入不同量的氢氟酸和盐酸后测定，测定结果如表 5 所示：

表 5 上机测定酸度选择试验

氢氟酸	盐酸	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
0mL	0mL	0.657	16.891	0.414	9.657
1mL	3mL	0.703	17.723	0.419	9.732
1mL	5mL	0.711	17.801	0.443	9.863
1mL	7mL	0.721	17.853	0.446	9.914
1mL	10mL	0.718	17.912	0.438	9.874
0mL	5mL	0.715	17.321	0.438	9.595
0.5mL	5mL	0.726	17.542	0.442	9.648
1.5mL	5mL	0.719	17.752	0.451	9.884
2mL	5mL	0.715	17.483	0.447	9.921

从表 5 可看出，不同的氢氟酸与盐酸量对测定略有影响，故方法最终采用分取后补加 1mL 氢氟酸、5mL 盐酸作为上机测定时的酸度。

验证单位结论一致。

1.2.6 方法测定下限和检出限

用空白溶液连续进行 11 次平行测定，计算其测定标准偏差，以 3 倍标准偏差为方法检出限，10 倍标准偏差为方法测定下限，结果见表 6。

表 6 检出限和测定下限

元素	测定值 (μg/mL)	SD	检出限/%	测定下限/%
TiO ₂	-0.024, -0.024, -0.023, -0.023, -0.024, -0.024, -0.023, -0.023, -0.024, -0.023, -0.024	0.00036	0.00108	0.0036
Mn	-0.157, -0.157, -0.157, -0.157, -0.156, -0.157, -0.157, -0.157, -0.157, -0.157, -0.158	0.00018	0.00054	0.0018
Sn	-0.030, -0.029, -0.032, -0.026, -0.018, -0.024, -0.028, -0.028, -0.027, -0.022, -0.028	0.00196	0.0059	0.020
WO ₃	-0.052, -0.052, -0.046, -0.050, -0.046, -0.043, -0.049, -0.062, -0.049, -0.052, -0.051	0.00301	0.0091	0.031

结果表明，测定标准偏差 10 倍 (δ) 均小于 0.10%，满足方法测定下限。

验证单位结论一致。

1.2.7 方法准确度试验

1.2.7.1 方法回收率试验

为了考察方法的准确度，统一准确称取 0.5000g，过氧化钠熔融后，按照表 7 在试液中加入对应的元素量，后续按照分析步骤进行，通过本底和加入量计算理论值。回收率数据统计见表 7。

表 7 回收率数据统计

编号	元素	本底/mg	加入量/mg	测定值/mg	回收率/%
6#	TiO ₂	24.085	25.00	49.324	100.98

4#	Mn	14.14	15.00	29.755	104.10
4#	Sn	25.41	25.00	50.073	98.66
12#	WO ₃	24.41	25.00	49.387	99.91

由表 7 可见回收率在 98%~105%之间, 满足检测要求。

验证单位结论一致。

1.2.7.2 方法比对试验

将统一样 9#分别按照碱熔法和酸溶法以及现行行业标准进行分解测定, 测定结果见表 8。

表 8 方法比对试验

方法	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
碱熔法(方法一)	0.711	17.801	0.443	9.863
酸溶法(方法二)	0.709	0.422	0.445	9.929
现行行业标准	0.72	17.42	0.48	9.84

从表中可看出, 三种方法结果一致, 锡碱熔法和现行行业标准方法一致。

验证单位结论一致。

1.2.8 方法精密度试验

为了考察本方法各元素的精密度, 对统一样 1#~13#分别进行了 11 次重复测定。按照分析步骤进行分解和测定, 统计平均值和相对标准偏差, 统计结果见表 9。

表 9-1 锰精密度试验

编号 次数	1#	3#	4#	5#	9#
1	0.595	1.571	2.861	5.629	10.063
2	0.581	1.584	2.849	5.642	9.856
3	0.565	1.532	2.744	5.869	9.572
4	0.576	1.529	2.858	5.622	9.789
5	0.571	1.573	2.730	5.580	9.944
6	0.593	1.587	2.737	5.776	9.904
7	0.598	1.657	2.905	5.829	9.935
8	0.603	1.552	2.900	5.552	9.753
9	0.593	1.678	2.928	5.665	10.003
10	0.581	1.551	2.828	5.746	10.049
11	0.547	1.564	2.771	5.634	9.622
平均值/%	0.582	1.580	2.828	5.686	9.863
SD	0.017	0.047	0.072	0.104	0.164
RSD/%	2.843	3.000	2.550	1.823	1.662

表 9-2 锡精密度试验

编号 次数	1#	2#	3#	4#	5#	9#
1	0.556	1.246	2.454	5.082	9.929	17.467

2	0.556	1.161	2.542	5.121	9.632	17.615
3	0.562	1.184	2.352	4.904	9.726	17.891
4	0.559	1.194	2.347	4.931	9.822	17.860
5	0.534	1.187	2.354	5.050	9.913	17.925
6	0.572	1.246	2.413	4.931	9.638	17.899
7	0.574	1.305	2.500	5.165	10.154	17.952
8	0.540	1.263	2.528	5.125	10.122	17.530
9	0.581	1.292	2.449	5.280	10.032	17.915
10	0.536	1.210	2.430	5.222	10.203	17.820
11	0.577	1.263	2.345	5.088	9.854	17.941
平均值/%	0.559	1.232	2.428	5.082	9.911	17.801
SD	0.017	0.048	0.074	0.121	0.200	0.177
RSD/%	2.984	3.864	3.034	2.386	2.019	0.992

表 9-3 二氧化钛精密度试验

编号 次数	6#	7#	8#	9#
1	4.756	2.487	1.466	0.721
2	4.842	2.399	1.411	0.739
3	5.018	2.522	1.346	0.696
4	4.769	2.436	1.448	0.736
5	4.964	2.448	1.346	0.713
6	4.721	2.452	1.321	0.703
7	4.769	2.550	1.366	0.683
8	4.740	2.450	1.325	0.679
9	4.837	2.536	1.396	0.708
10	4.807	2.453	1.317	0.732
11	4.767	2.339	1.361	0.710
平均值/%	4.817	2.461	1.373	0.711
SD	0.094	0.061	0.051	0.020
RSD/%	1.960	2.491	3.714	2.815

表 9-4 三氧化钨精密度试验

编号 次数	9#	10#	11#	12#	13#
1	0.444	1.139	2.143	4.872	9.615
2	0.437	1.122	2.135	4.941	9.519
3	0.452	1.116	2.118	5.075	9.644
4	0.455	1.148	2.161	5.011	9.902
5	0.442	1.082	2.075	4.757	9.731
6	0.442	1.111	2.092	4.906	9.500
7	0.449	1.033	1.962	4.826	9.408

8	0.439	1.113	2.012	4.860	9.534
9	0.440	1.062	1.981	4.766	9.634
10	0.439	1.113	2.063	4.792	9.471
11	0.434	1.122	2.023	4.891	9.618
平均值/%	0.443	1.105	2.070	4.882	9.598
SD	0.006	0.034	0.068	0.099	0.137
RSD/%	1.467	3.055	3.280	2.034	1.423

数据表明各元素统一 RSD 均小于 5%，满足方法测定要求。

验证单位结论一致。

1.3 结论

试料经过氧化钠碱熔后，氢氟酸络合钨钽铋等元素，盐酸酸化试液，用电感耦合等离子体发射光谱法测定钽铁、铋铁精矿中的钛、锰、锡、钨等元素，方法回收率在 98%~105%之间，各元素统一 RSD 均满足测定要求。该方法准确可靠，操作简单，准确度、精密度均能满足分析要求。

2.方法二：二氧化钛、三氧化钨、锰的测定 酸溶法

2.1 方法原理

试料经硝酸和氢氟酸分解，在氢氟酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。通过工作曲线计算相应元素含量。

2.2 条件试验

2.2.1 样品酸溶分解试验

在方法一样品分解试验中考察了酸溶方式分解样品，分别采用反应釜和微波消解加入氢氟酸和硝酸两种方式，两种方式结果一致，均能测定钽铁、铋铁精矿中的钛锰钨元素，但锡结果明显偏低。现按以下方式考察：

表 10 样品酸溶分解试验

统一样 9#	加入酸量	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
微波消解	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸	0.709	0.422	0.445	9.929
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+0.5mL 盐酸	0.546	0.444	0.448	9.666
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+1mL 盐酸	0.557	0.464	0.454	9.426
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+1.5mL 盐酸	0.626	0.413	0.448	9.197
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+2mL 盐酸	0.614	0.438	0.430	9.084
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+3mL 盐酸	0.593	0.439	0.434	9.001
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+4mL 盐酸	0.581	0.418	0.430	9.161
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+5mL 盐酸	0.546	0.436	0.454	9.072
反应釜	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸	0.717	0.385	0.453	9.887
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+0.5mL 盐酸	0.728	0.520	0.441	9.700
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+1mL 盐酸	0.717	0.452	0.443	8.961
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+1.5mL 盐酸	0.690	0.464	0.431	8.842
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+2mL 盐酸	0.695	0.388	0.387	8.116
	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+3mL 盐酸	0.625	0.416	0.379	7.603

	2mL 氢氟酸+1mL 硝酸+4mL 盐酸	0.628	0.380	0.383	7.687
--	-----------------------	-------	-------	-------	-------

从数据可以看出,加入盐酸量越多,样品中锰分解效果越差,且锡用酸分解方式无法完全分解,故酸分解方式采用加入 2mL 氢氟酸、1mL 硝酸用微波消解或反应釜分解测定钽铁、铌铁精矿中的钛、钨、锰元素含量。

验证单位结论一致。

2.2.2 分析谱线选择试验及共存离子干扰试验

通过查阅资料及谱线表,选择钛谱线 323.452 nm、334.941 nm、337.280 nm、338.376 nm,锡谱线 189.930 nm、235.484 nm、242.949 nm、283.999 nm,钨谱线 207.911 nm、209.475 nm、224.875 nm、276.427 nm,锰谱线 257.610 nm、259.373 nm、260.569 nm、280.106 nm、293.306 nm,配置一套纯钛锡钨锰标准系列: 0 $\mu\text{g/mL}$, 1 $\mu\text{g/mL}$, 2 $\mu\text{g/mL}$, 5 $\mu\text{g/mL}$, 10 $\mu\text{g/mL}$, 20 $\mu\text{g/mL}$, 用此标准系列对预选择的谱线进行轮廓扫描绘制了系列标准的轮廓图和工作曲线图,用共存离子溶液(Fe:200 $\mu\text{g/mL}$, Si: 100 $\mu\text{g/mL}$, Cu、Pb、Zn、Co、Al、Ca、Bi、Ba、U 各 10 $\mu\text{g/mL}$, Th、Sb 各 5 $\mu\text{g/mL}$)、TaNb 溶液(Ta、Nb 各 600 $\mu\text{g/mL}$, Zr、Hf 各 100 $\mu\text{g/mL}$)对选定的谱线进行轮廓扫描。结合工作曲线的相关系数、信噪比和强度,共存离子及 TaNb 等基体元素干扰情况选择了合适的分析谱线,各元素测定谱线波长见标准文本表 5。

验证单位结论一致。

2.2.3 方法测定下限和检出限

用空白溶液进行 11 次平行测定,计算其测定标准偏差,以 3 倍标准偏差为方法检出限,10 倍标准偏差为测定下限,结果见表 11。

表 11 检出限和测定下限

元素	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	SD	检出限/%	测定下限/%
Ti O ₂	-0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082, -0.082,	0.000 21	0.000 63	0.00 21
Mn	-0.008, -0.008, -0.008, -0.007, -0.008, -0.008, -0.008, -0.008, -0.008, -0.008, -0.007	0.000 12	0.000 36	0.00 12
W O ₃	-0.062, -0.063, -0.056, -0.064, -0.061, -0.060, -0.050, -0.053, -0.050, -0.049, -0.050	0.003 7	0.012	0.03 7

从数据可看出,方法测定下限满足检测要求。

验证单位结论一致。

2.2.4 方法准确度试验

2.2.4.1 回收率试验

为了考察方法的准确度,统一准确称取 0.1000g,按照分析步骤进行分解,按照表 12 加入各元素,定容后按照分析步骤进行测定,通过本底和加入量计算理论值。回收率数据统计见表 12。

表 12 回收率数据统计

编号	元素	本底/mg	加入量/mg	测定值/mg	回收率/%
5#	Mn	5.811	5.00	10.702	97.82
6#	TiO ₂	4.903	5.00	9.998	101.90
12#	WO ₃	4.970	5.00	10.026	101.12

由表 12 可见回收率在 97%~102%之间,满足检测要求。

验证单位结论一致。

2.2.4.2 方法比对试验

将统一样 9#分别按照碱熔法和酸溶法以及现行行业标准进行分解测定，测定结果见表 13。

表 13 方法比对试验

方法	TiO ₂	Sn	WO ₃	Mn
碱熔法(方法一)	0.711	17.801	0.443	9.863
酸溶法(方法二)	0.709	0.422	0.445	9.929
现行行业标准	0.72	17.42	0.48	9.84

从表中可看出，三种方法结果一致，锡碱熔法和现行行业标准方法一致。

验证单位结论一致。

2.2.5 方法精密度试验

为了考察本方法的精密度，对统一样 1#、3#-13#分别进行了 11 次重复测定。按照分析步骤进行分解和测定，统计平均值和相对标准偏差，统计结果见表 14。

表 14-1 锰精密度试验

编号 次数	1#	3#	4#	5#	9#
1	0.581	1.648	2.895	5.699	9.918
2	0.592	1.670	2.951	5.665	9.946
3	0.602	1.671	2.986	5.944	10.066
4	0.575	1.688	3.025	5.918	9.810
5	0.562	1.576	2.873	5.802	9.855
6	0.577	1.571	2.877	5.863	9.910
7	0.572	1.585	2.821	5.772	10.116
8	0.606	1.623	2.833	5.698	9.891
9	0.594	1.603	2.922	5.929	10.026
10	0.603	1.566	2.933	5.853	10.039
11	0.577	1.588	2.835	5.776	9.638
平均值/%	0.586	1.617	2.905	5.811	9.929
SD	0.015	0.045	0.066	0.098	0.135
RSD/%	2.505	2.772	2.261	1.695	1.358

表 14-2 二氧化钛精密度试验

编号 次数	6#	7#	8#	9#
1	5.008	2.459	1.441	0.731
2	4.976	2.360	1.443	0.716
3	4.854	2.473	1.356	0.683
4	4.780	2.543	1.330	0.726
5	4.889	2.431	1.446	0.736
6	4.879	2.475	1.367	0.694
7	4.885	2.550	1.455	0.689
8	5.011	2.382	1.463	0.713
9	4.814	2.534	1.411	0.711
10	4.905	2.513	1.384	0.678

11	4.935	2.425	1.468	0.717
平均值/%	4.903	2.468	1.415	0.709
SD	0.075	0.064	0.048	0.020
RSD/%	1.523	2.596	3.407	2.795

表 14-3 三氧化钨精密度试验

编号 次数	9#	10#	11#	12#	13#
1	0.433	1.135	2.079	5.101	9.732
2	0.435	1.091	2.108	5.029	9.905
3	0.436	1.111	2.059	4.918	9.475
4	0.453	1.060	1.974	5.073	9.523
5	0.454	1.111	2.052	4.873	9.872
6	0.455	1.121	2.124	4.896	9.581
7	0.457	1.102	2.044	4.965	9.715
8	0.455	1.127	2.086	4.951	9.779
9	0.444	1.131	2.004	4.910	9.625
10	0.439	1.097	2.066	4.920	9.574
11	0.435	1.150	1.930	5.036	9.567
平均值/%	0.445	1.112	2.048	4.970	9.668
SD	0.010	0.025	0.058	0.077	0.143
RSD/%	2.184	2.225	2.833	1.554	1.475

统计结果表明,各元素统一样 RSD 基本均在 3%以下,均满足方法测定要求。

验证单位结论一致。

2.3 结论

试料用微波消解或反应釜加入氢氟酸和硝酸分解,用电感耦合等离子体发射光谱法测定钽铁、铌铁精矿中的钛、锰、钨等元素,方法回收率在 97%~102%之间,各元素统一样 RSD 均满足测定要求。该方法准确可靠,操作简单,准确度、精密度均能满足分析要求。

(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。各参编单位编号见表 15。

表 15 参编单位编号

单位编号	单位名称
1	赣州有色冶金研究所有限公司
2	国标(北京)检验认证有限公司
3	广东省科学院工业分析检测中心
4	浙江创欣新材料有限公司
5	广东广晟稀有金属光电新材料有限公司
6	西安汉唐分析检测有限公司

7	昆明冶金研究院
8	宁夏东方钽业股份有限公司分析检测中心
9	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司
10	国合通用（青岛）测试评价有限公司
11	稀美资源（广东）有限公司

2. 对于歧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，对于歧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 $|X_{\max}-\mu_0|$ 不大于 CD' （ μ_0 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， $X_{\max}$ 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：

$$CD' = \sqrt{(\delta_E / \sqrt{2})^2 + U^2}$$

式中： δ_E 为相近测试标准规定的实验室之间的允许差。相近标准为现行钽铁铌铁精矿行标。 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16、17。

注：实验室间均值格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为实验室均值除去偏差值后的平均值，实验室内格拉布斯检验采用的平均值为该实验室除去偏差值后的平均值。

表16 方法一：二氧化钛、锡、三氧化钨、锰的测定 碱熔法数据取舍评价

单位名称	元素名称	水平	检验项目	检验结果	$X_{\max}$	平均值	$ X_{\max}-\mu_0 $	推荐 Δ	CD'	结论
4	锰	1	组内格拉布斯	歧离 ($X_{\max}$)	0.627	0.584	0.0427	0.05	0.0354	舍去
6	锰	1	组内格拉布斯	离群($X_{\min}$)	0.550	0.576	0.026	0.05	0.0354	留用
6	锰	3	组内格拉布斯	离群($X_{\min}$)	1.447	1.537	0.090	0.08	0.0566	舍去
10	锰	3	组内格拉布斯	歧离 ($X_{\max}$)	1.673	1.580	0.093	0.08	0.0566	舍去
11	锰	3	组内格拉布斯	离群 ($X_{\max}$)	1.590	1.523	0.067	0.08	0.0566	舍去
6	锰	4	组内格拉布斯	离群($X_{\min}$)	2.611	2.734	0.123	0.12	0.0849	舍去
11	锰	4	组内格拉布斯	歧离 ($X_{\max}$)	3.145	2.857	0.288	0.12	0.0849	舍去
6	锰	5	组内格拉布斯	歧离 ($X_{\min}$)	5.285	5.489	0.204	0.30	0.2121	留用
11	锰	5	柯克伦	离群	5.423	5.680	0.257	0.30	0.2121	舍去
6	锰	9	组间格拉布斯	歧离 ($X_{\max}$)	10.184	9.897	0.287	0.30	0.2121	舍去
5	锰	9	柯克伦	离群	9.846	9.925	0.079	0.30	0.2121	留用

11	锡	1	组间格拉布斯	离群(Xmin)	0.472	0.552	0.080	0.05	0.0354	舍去
5	锡	2	组内格拉布斯	离群(Xmax)	1.340	1.208	0.132	0.20	0.1414	留用
6	锡	2	组内格拉布斯	离群(Xmin)	1.177	1.222	0.045	0.20	0.1414	留用
9	锡	2	组内格拉布斯	离群(Xmax)	1.320	1.221	0.099	0.20	0.1414	留用
11	锡	2	组间格拉布斯	离群(Xmax)	1.353	1.240	0.113	0.20	0.1414	留用
6	锡	3	组内格拉布斯	离群(Xmin)	2.328	2.456	0.128	0.20	0.1414	留用
10	锡	3	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	2.254	2.460	0.206	0.20	0.1414	舍去
11	锡	3	组间格拉布斯	歧离(Xmax)	2.760	2.489	0.271	0.20	0.1414	舍去
8	锡	9	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	17.492	17.808	0.316	0.30	0.2121	舍去
11	锡	9	柯克伦	歧离值	18.333	17.808	0.525	0.30	0.2121	舍去
11	二氧化钛	6	组间格拉布斯	歧离(Xmin)	4.558	4.823	0.265	0.40	0.2828	留用
10	二氧化钛	6	柯克伦	歧离	4.834	4.800	0.034	0.40	0.2828	留用
11	二氧化钛	7	组间格拉布斯	离群(Xmax)	2.916	2.509	0.407	0.20	0.1414	舍去
6	二氧化钛	8	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	1.229	1.282	0.053	0.12	0.0849	留用
11	二氧化钛	9	组间格拉布斯	离群(Xmax)	0.792	0.713	0.079	0.12	0.0849	留用
2	三氧化钨	10	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	1.005	1.081	0.076	0.08	0.0566	舍去
8	三氧化钨	10	组内格拉布斯	离群(Xmin)	1.019	1.084	0.065	0.08	0.0566	舍去
10	三氧化钨	10	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	1.042	1.089	0.047	0.08	0.0566	留用
11	三氧化钨	10	组间格拉布斯	歧离(Xmax)	1.196	1.104	0.092	0.08	0.0566	舍去
11	三氧化钨	11	组内格拉布斯	歧离(Xmax)	2.136	2.021	0.115	0.15	0.1061	舍去
10	三氧化钨	12	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	4.698	4.904	0.206	0.15	0.1061	舍去
11	三氧化钨	12	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	4.579	4.865	0.286	0.15	0.1061	舍去
4	三氧化钨	13	组内格拉布斯	歧离(Xmax)	9.922	9.594	0.328	0.30	0.2121	舍去
11	三氧化钨	13	组间格拉	歧离	10.220	9.622	0.598	0.30	0.2121	舍去

			布斯	(Xmax)						
--	--	--	----	--------	--	--	--	--	--	--

表 17 方法二：二氧化钛、三氧化钨、锰的测定 酸溶法数据取舍评价

8	锰	4	组内格拉布斯	离群(Xmax)	2.892	2.801	0.091	0.12	0.0849	舍去
5	锰	5	组间格拉布斯	歧离(Xmin)	5.361	5.849	0.488	0.30	0.2121	舍去
10	锰	5	柯克伦	离群	5.795	5.813	0.018	0.30	0.2121	留用
4	锰	9	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	9.638	9.942	0.304	0.30	0.2121	舍去
11	二氧化钛	6	组内格拉布斯	歧离(Xmin)	4.711	4.878	0.167	0.40	0.2828	留用
8	二氧化钛	7	柯克伦	歧离	2.420	2.489	0.069	0.20	0.1414	留用
1	二氧化钛	8	柯克伦	歧离	1.415	1.402	0.013	0.12	0.0849	留用
11	二氧化钛	9	组内格拉布斯	歧离(Xmax)	0.749	0.732	0.017	0.12	0.0849	留用
9	二氧化钛	9	柯克伦	离群	0.726	0.705	0.021	0.12	0.0849	留用
5	三氧化钨	9	组间格拉布斯	离群(Xmin)	0.384	0.439	0.055	0.04	0.0283	舍去
8	三氧化钨	10	组内格拉布斯	离群(Xmax)	1.208	1.097	0.111	0.08	0.0566	舍去
5	三氧化钨	10	组间格拉布斯	离群(Xmin)	0.990	1.107	0.117	0.08	0.0566	舍去
8	三氧化钨	10	柯克伦	离群	1.103	1.098	0.005	0.08	0.0566	留用
8	三氧化钨	11	组内格拉布斯	歧离(Xmax)	2.102	1.997	0.105	0.15	0.1061	留用
5	三氧化钨	12	组间格拉布斯	离群(Xmin)	4.477	4.930	0.453	0.15	0.1061	舍去
5	三氧化钨	13	组间格拉布斯	离群(Xmin)	9.064	9.681	0.617	0.30	0.2121	舍去
5	三氧化钨	13	柯克伦	离群	9.064	9.681	0.617	0.30	0.2121	舍去

2.3 重复性限和再现性限计算

在完成相关条件试验并汇总数据后，赣州有色冶金研究所有限公司按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，对 11 家参编单位的试验验证数据进行统计计算，得出各统一性的重复性限和再现性限，见附录 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

本标准制定过程中，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，制定后的分析方法，提高了检测效率，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钽铁、铌铁精矿化学分析方法的标准体系，促进钽铌行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钽铁、铌铁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

本标准与方法标准，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行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后适用于钽铁、铌铁精矿中杂质含量的测定，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

无。

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
二〇二四年五月

附录 A: 方法一：二氧化钛、锡、三氧化钨、锰的测定 碱熔法精密度数据统计

A.1 锰各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 A.1.1.1 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	0.595	0.581	0.565	0.576	0.571	0.593	0.598	0.603	0.593	0.581	0.547	0.582	0.0167	2.86	2.104	1.254	无异常值
2	0.613	0.608	0.589	0.633	0.62	0.614	0.634	0.622	0.627	0.626	0.621	0.619	0.0128	2.06	2.336	1.189	无异常值
3	0.584	0.565	0.573	0.589	0.578	0.583	0.577	0.584	0.586	0.59	0.579	0.581	0.0073	1.27	2.140	1.262	无异常值
4	0.589	0.572	0.564	0.579	0.587	0.596	0.591	0.627	0.589	0.585	0.568	0.586	0.0170	2.90	1.302	2.411	歧离(Xmax)
5	0.573	0.553	0.571	0.605	0.581	0.568	0.558	0.545	0.539	0.545	0.568	0.564	0.0191	3.38	1.321	2.141	无异常值
6	0.575	0.576	0.581	0.587	0.55	0.576	0.579	0.575	0.577	0.569	0.579	0.575	0.0094	1.63	2.657	1.290	离群(Xmin)
7	0.602	0.591	0.559	0.569	0.582	0.595	0.599	0.603	0.592	0.579	0.588	0.587	0.0139	2.36	2.030	1.139	无异常值
8	0.596	0.599	0.602	0.611	0.589	0.619	0.607	0.591	0.582	0.609	0.576	0.598	0.0130	2.18	1.707	1.589	无异常值
9	0.570	0.554	0.575	0.549	0.585	0.556	0.591	0.558	0.582	0.593	0.565	0.571	0.0156	2.73	1.397	1.432	无异常值
10	0.586	0.582	0.574	0.591	0.577	0.595	0.599	0.599	0.558	0.579	0.543	0.580	0.0173	2.99	2.150	1.080	无异常值
11	0.596	0.57	0.558	0.549	0.566	0.542	0.523	0.534	0.536	0.525	0.524	0.548	0.0231	4.21	1.065	2.101	无异常值
室间平均	0.582	0.619	0.581	0.586	0.564	0.575	0.587	0.598	0.571	0.580	0.548	0.581	0.0183	3.15	1.830	2.070	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.1995 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.1.1.2 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	1.571	1.584	1.532	1.529	1.573	1.587	1.657	1.552	1.678	1.551	1.564	1.580	0.0474	3.00	1.071	2.069	无异常值
2	1.658	1.696	1.676	1.627	1.681	1.654	1.65	1.694	1.674	1.667	1.688	1.670	0.0210	1.26	2.027	1.260	无异常值
3	1.579	1.578	1.573	1.568	1.599	1.597	1.564	1.582	1.58	1.566	1.57	1.578	0.0116	0.74	1.189	1.822	无异常值
4	1.659	1.582	1.558	1.531	1.557	1.575	1.559	1.556	1.654	1.551	1.522	1.573	0.0446	2.83	1.147	1.928	无异常值
5	1.567	1.525	1.545	1.587	1.57	1.54	1.545	1.587	1.58	1.546	1.62	1.565	0.0276	1.77	1.438	2.001	无异常值
6	1.552	1.548	1.55	1.544	1.546	1.514	1.554	1.545	1.447	1.554	1.54	1.536	0.0315	2.05	2.821	0.578	离群(Xmin)
7	1.529	1.589	1.579	1.585	1.567	1.558	1.608	1.542	1.625	1.582	1.563	1.575	0.0277	1.76	1.670	1.801	无异常值
8	1.622	1.611	1.599	1.589	1.629	1.631	1.636	1.627	1.606	1.61	1.629	1.617	0.0151	0.93	1.865	1.245	无异常值
9	1.63	1.569	1.535	1.541	1.646	1.677	1.542	1.546	1.573	1.555	1.564	1.580	0.0484	3.07	0.925	2.006	无异常值
10	1.573	1.599	1.602	1.574	1.673	1.562	1.588	1.534	1.552	1.59	1.576	1.584	0.0358	2.26	1.394	2.489	歧离(Xmax)
11	1.503	1.521	1.59	1.51	1.515	1.53	1.53	1.52	1.522	1.502	1.533	1.525	0.0239	1.57	0.965	2.712	离群(Xmax)
室间平均	1.580	1.670	1.578	1.573	1.565	1.536	1.575	1.617	1.580	1.584	1.525	1.580	0.0383	2.43	1.437	2.331	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.1995 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.1.1.3 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	2.861	2.849	2.744	2.858	2.73	2.737	2.905	2.9	2.928	2.828	2.771	2.828	0.0719	2.54	1.366	1.387	无异常值
2	3.035	3.018	2.862	3.018	2.98	2.946	3.019	2.838	2.887	2.979	3.005	2.962	0.0697	2.35	1.786	1.041	无异常值
3	2.859	2.875	2.921	2.758	2.774	2.658	2.796	2.788	2.906	2.794	2.787	2.811	0.0753	2.68	2.025	1.467	无异常值
4	2.899	2.765	2.738	2.846	2.727	2.721	2.855	2.884	2.912	2.818	2.837	2.818	0.0701	2.49	1.389	1.335	无异常值
5	2.831	2.791	2.762	2.739	2.747	2.893	2.851	2.862	2.903	2.917	2.714	2.819	0.0720	2.55	1.460	1.360	无异常值

[illegible]

表 A.1.1.4 各实验室水平 5 实验数据、一致性和离群值的检查

[illegible]

表 A.1.1.5 各实验室水平 9 实验数据、一致性和离群值的检查

[illegible]

表 A.1.2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 1	水平 3	水平 4	水平 5	水平 9
总平均值	0.581	1.580	2.841	5.688	9.878
T1	69.695	186.518	309.743	625.669	1086.569
T2	40.514495	294.980152	880.611663	3559.59995	10733.4741
T3	120	118	109	110	110
T4	1310	1268	1189	1210	1210
T5	0.024907	0.09551522	0.4725784	0.9689136	2.4886317
P	11	11	10	10	10
S_e^2	0.0002285	0.00089267	0.00477352	0.00968914	0.02488632
$S_{\bar{x}}^2$	0.0003111	0.00139383	0.00385918	0.00777816	0.00232571
$S_{\bar{y}}^2$	0.0005396	0.00228649	0.0086327	0.01746729	0.02721202
$S_{\bar{z}}^2$	0.0151164	0.02987751	0.06909066	0.09843341	0.15775398
$S_{\bar{w}}^2$	0.0232292	0.04781728	0.09291234	0.13216389	0.16496068
r	0.043	0.084	0.194	0.276	0.442
R	0.066	0.134	0.261	0.371	0.462

A.2 锡各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 A.2.1.1 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	0.556	0.556	0.562	0.559	0.534	0.572	0.574	0.54	0.581	0.536	0.577	0.559	0.0166	2.96	1.498	1.339	无异常值
2	0.57	0.563	0.56	0.599	0.558	0.586	0.555	0.574	0.578	0.568	0.562	0.570	0.0133	2.33	1.151	2.164	无异常值
3	0.568	0.564	0.559	0.561	0.558	0.562	0.575	0.557	0.553	0.565	0.56	0.562	0.0059	1.06	1.513	2.185	无异常值
4	0.568	0.562	0.556	0.547	0.544	0.564	0.592	0.555	0.573	0.539	0.575	0.561	0.0155	2.75	1.447	1.982	无异常值
5	0.555	0.525	0.539	0.552	0.549	0.542	0.557	0.568	0.575	0.561	0.528	0.550	0.0156	2.84	1.605	1.594	无异常值
6	0.546	0.559	0.552	0.553	0.556	0.542	0.565	0.559	0.558	0.548	0.558	0.554	0.0068	1.22	1.805	1.603	无异常值
7	0.568	0.55	0.579	0.538	0.564	0.569	0.548	0.552	0.572	0.542	0.574	0.560	0.0141	2.51	1.539	1.377	无异常值
8	0.562	0.571	0.548	0.552	0.531	0.529	0.546	0.557	0.569	0.549	0.558	0.552	0.0136	2.46	1.695	1.400	无异常值
9	0.56	0.561	0.556	0.575	0.545	0.558	0.547	0.551	0.542	0.576	0.534	0.555	0.0130	2.35	1.610	1.610	无异常值
10	0.547	0.548	0.552	0.554	0.568	0.58	0.597	0.554	0.542	0.584	0.572	0.563	0.0179	3.17	1.200	1.877	无异常值
11	0.483	0.485	0.481	0.498	0.452	0.452	0.454	0.481	0.491	0.461	0.456	0.472	0.0173	3.66	1.167	1.493	无异常值
室间平均	0.559	0.570	0.562	0.561	0.550	0.554	0.560	0.552	0.555	0.563	0.472	0.551	0.0267	4.85	2.945	0.729	离群(Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1462$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.2.1.2 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	1.246	1.161	1.184	1.194	1.187	1.246	1.305	1.263	1.292	1.21	1.263	1.232	0.0475	3.85	1.494	1.539	无异常值
2	1.222	1.315	1.255	1.223	1.246	1.274	1.272	1.299	1.311	1.288	1.299	1.273	0.0331	2.60	1.545	1.267	无异常值
3	1.264	1.279	1.21	1.246	1.207	1.276	1.231	1.225	1.218	1.265	1.253	1.243	0.0263	2.11	1.374	1.367	无异常值
4	1.218	1.163	1.192	1.198	1.209	1.236	1.317	1.271	1.296	1.212	1.255	1.233	0.0469	3.80	1.500	1.783	无异常值
5	1.226	1.34	1.182	1.181	1.23	1.21	1.183	1.224	1.192	1.184	1.141	1.208	0.0508	4.21	1.327	2.588	离群($X_{\max}$)
6	1.218	1.22	1.227	1.229	1.213	1.177	1.226	1.233	1.231	1.224	1.235	1.221	0.0161	1.32	2.749	0.860	离群($X_{\min}$)
7	1.23	1.225	1.168	1.256	1.147	1.198	1.298	1.255	1.305	1.222	1.278	1.235	0.0505	4.09	1.739	1.393	无异常值
8	1.271	1.245	1.261	1.231	1.159	1.197	1.227	1.235	1.298	1.267	1.296	1.244	0.0414	3.33	2.060	1.298	无异常值
9	1.206	1.171	1.32	1.208	1.225	1.246	1.211	1.215	1.232	1.217	1.228	1.225	0.0367	2.99	1.482	2.581	离群($X_{\max}$)
10	1.203	1.178	1.205	1.206	1.152	1.156	1.215	1.208	1.244	1.258	1.247	1.207	0.0348	2.89	1.567	1.478	无异常值
11	1.368	1.317	1.354	1.343	1.367	1.305	1.401	1.327	1.377	1.367	1.352	1.353	0.0281	2.07	1.695	1.727	无异常值
室间平均	1.232	1.273	1.243	1.233	1.208	1.221	1.235	1.244	1.225	1.207	1.353	1.243	0.0406	3.27	0.901	2.693	离群($X_{\max}$)
柯克伦检验:		当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1549$ 柯克伦检验结论: 无异常值															

表 A.2.1.3 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	2.454	2.542	2.352	2.347	2.354	2.413	2.5	2.528	2.449	2.43	2.345	2.429	0.0736	3.03	1.135	1.541	无异常值
2	2.667	2.656	2.468	2.69	2.711	2.691	2.584	2.634	2.593	2.787	2.665	2.650	0.0820	3.10	2.214	1.674	无异常值
3	2.513	2.507	2.498	2.477	2.504	2.518	2.469	2.498	2.501	2.482	2.478	2.495	0.0161	0.65	1.616	1.429	无异常值
4	2.357	2.55	2.364	2.531	2.366	2.415	2.502	2.353	2.459	2.448	2.466	2.437	0.0718	2.95	1.175	1.568	无异常值
5	2.457	2.407	2.484	2.495	2.448	2.424	2.431	2.511	2.414	2.445	2.424	2.449	0.0344	1.40	1.224	1.800	无异常值
6	2.462	2.459	2.463	2.455	2.488	2.454	2.464	2.47	2.466	2.474	2.328	2.453	0.0425	1.73	2.939	0.823	离群($X_{\min}$)
7	2.554	2.456	2.402	2.523	2.446	2.398	2.537	2.487	2.441	2.478	2.356	2.462	0.0619	2.52	1.706	1.491	无异常值
8	2.507	2.469	2.388	2.427	2.396	2.387	2.451	2.472	2.466	2.479	2.501	2.449	0.0436	1.78	1.429	1.321	无异常值
9	2.36	2.345	2.425	2.443	2.352	2.456	2.413	2.428	2.434	2.419	2.483	2.414	0.0443	1.84	1.566	1.549	无异常值
10	2.457	2.481	2.482	2.461	2.462	2.477	2.451	2.528	2.555	2.358	2.254	2.451	0.0819	3.34	2.412	1.265	歧离($X_{\min}$)
11	2.747	2.772	2.699	2.714	2.734	2.79	2.873	2.77	2.782	2.703	2.774	2.760	0.0495	1.79	1.228	2.286	无异常值
室间平均	2.429	2.650	2.495	2.437	2.449	2.453	2.462	2.449	2.414	2.451	2.760	2.495	0.1083	4.34	0.748	2.442	歧离($X_{\max}$)
柯克伦检验:		当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1799$ 柯克伦检验结论: 无异常值															

表 A.2.1.4 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	5.082	5.121	4.904	4.931	5.05	4.931	5.165	5.125	5.28	5.222	5.088	5.082	0.1214	2.39	1.464	1.633	无异常值
2	5.503	5.36	5.253	5.338	5.317	5.276	5.409	5.372	5.421	5.219	5.362	5.348	0.0812	1.52	1.591	1.907	无异常值
3	5.158	4.989	5.096	5.121	5.082	5.116	5.157	5.108	5.112	4.996	5.118	5.096	0.0558	1.09	1.913	1.116	无异常值
4	4.959	5.117	4.936	4.923	5.068	5.082	5.195	5.133	5.284	5.216	5.094	5.092	0.1168	2.29	1.443	1.648	无异常值
5	5.001	5.008	4.968	4.97	5.175	5.154	5.017	5.116	5.256	4.966	4.899	5.048	0.1102	2.18	1.354	1.886	无异常值
6	4.991	4.993	4.88	4.983	4.961	4.939	4.792	4.942	4.978	4.821	4.811	4.917	0.0773	1.57	1.621	0.978	无异常值
7	4.909	4.988	5.123	4.956	5.065	5.184	5.008	4.989	4.955	5.182	5.087	5.041	0.0940	1.87	1.399	1.526	无异常值
8	5.128	5.114	5.096	5.107	5.009	5.012	4.986	4.864	4.99	4.987	5.091	5.035	0.0801	1.59	2.135	1.163	无异常值
9	5.056	4.99	5.047	5.052	4.948	5.122	5.22	5.125	4.953	4.975	5.102	5.054	0.0845	1.67	1.251	1.969	无异常值
10	5.224	5.102	5.104	5.045	5.082	5.21	5.052	5.086	4.986	5.244	4.952	5.099	0.0943	1.85	1.557	1.539	无异常值

11	4.671	4.672	4.735	4.649	4.705	4.883	4.719	4.78	4.779	4.71	4.638	4.722	0.0712	1.51	1.179	2.264	无异常值
室间平均	5.082	5.348	5.096	5.092	5.048	4.917	5.041	5.035	5.054	5.099	4.722	5.048	0.1489	2.95	2.193	2.013	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1593$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.2.1.5 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	9.929	9.632	9.726	9.822	9.913	9.638	10.154	10.122	10.032	10.203	9.854	9.911	0.2004	2.02	1.394	1.455	无异常值
2	10.018	10.039	10.301	10.388	9.853	10.282	10.263	9.972	9.869	10.018	9.873	10.080	0.1944	1.93	1.166	1.586	无异常值
3	10.168	9.777	9.865	9.883	9.946	9.988	10.002	9.985	9.972	9.866	9.948	9.945	0.1009	1.01	1.669	2.205	无异常值
4	10.123	9.68	9.749	9.815	9.906	9.619	9.922	10.107	10.011	10.209	9.844	9.908	0.1899	1.92	1.520	1.586	无异常值
5	10.167	9.806	9.632	9.57	10.384	9.738	9.843	9.62	10.025	9.973	9.788	9.868	0.2500	2.53	1.191	2.065	无异常值
6	9.916	9.837	10.055	9.848	9.893	10.112	9.766	9.887	9.963	9.856	10.001	9.921	0.1026	1.03	1.514	1.860	无异常值
7	9.987	9.782	9.902	9.798	9.755	10.124	10.098	10.158	10.099	10.082	9.802	9.962	0.1576	1.58	1.317	1.241	无异常值
8	10.001	10.217	10.109	10.008	9.927	9.849	9.786	9.765	10.006	10.104	9.919	9.972	0.1403	1.41	1.474	1.747	无异常值
9	9.853	9.731	9.633	9.596	10.102	9.985	10.068	9.895	9.977	10.008	10.055	9.900	0.1767	1.79	1.722	1.141	无异常值
10	9.705	9.804	9.995	9.877	10.105	9.966	9.869	9.651	9.816	10.077	9.927	9.890	0.1429	1.44	1.674	1.503	无异常值
11	10.166	10.04	10.214	10.135	9.707	9.936	9.92	9.937	9.998	10.105	9.918	10.007	0.1452	1.45	2.066	1.427	无异常值
室间平均	9.911	10.080	9.945	9.908	9.868	9.921	9.962	9.972	9.900	9.890	10.007	9.942	0.0608	0.61	1.225	2.260	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1988$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.2.1.6 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	17.467	17.615	17.891	17.86	17.925	17.899	17.952	17.53	17.915	17.82	17.941	17.801	0.1766	0.99	1.893	0.853	无异常值
2	18.07	18.311	18.18	18.278	17.8	17.821	17.853	17.949	18.275	18.085	17.722	18.031	0.2138	1.19	1.447	1.309	无异常值
3	17.901	17.776	18.014	17.896	17.797	17.825	17.898	17.862	17.902	17.884	17.801	17.869	0.0674	0.38	1.377	2.157	无异常值
4	17.419	17.627	17.88	17.838	17.905	17.873	17.922	17.536	17.901	17.814	17.927	17.786	0.1755	0.99	2.089	0.805	无异常值
5	17.642	18.224	18.3	17.994	17.764	18.002	17.855	17.622	18.225	17.673	18.167	17.952	0.2545	1.42	1.295	1.369	无异常值
6	17.671	17.783	17.599	17.6	17.398	17.211	17.398	17.603	17.345	17.731	17.499	17.531	0.1764	1.01	1.813	1.430	无异常值
7	17.654	17.902	17.855	17.605	17.698	17.955	17.908	17.623	17.978	17.968	17.942	17.826	0.1492	0.84	1.482	1.017	无异常值
8	17.827	17.654	17.492	17.77	17.921	17.945	17.827	17.863	17.829	17.798	17.819	17.795	0.1261	0.71	2.402	1.189	歧离(Xmin)
9	17.404	17.515	17.346	17.525	17.426	16.996	17.455	17.825	17.903	17.416	17.629	17.495	0.2422	1.38	2.058	1.686	无异常值
10	18.011	17.526	17.984	17.712	17.585	17.756	17.694	17.815	17.668	17.928	17.882	17.778	0.1600	0.90	1.576	1.454	无异常值
11	18.086	18.792	18.006	18.029	18.098	18.114	18.347	18.559	18.21	18.746	18.671	18.333	0.3042	1.66	1.073	1.510	无异常值
室间平均	17.801	18.031	17.869	17.786	17.952	17.531	17.826	17.795	17.495	17.778	18.333	17.836	0.2275	1.28	1.501	2.182	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2187$ 柯克伦检验结论: 实验室 11 为歧离值																

表 A.2.2 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 9
总平均值	0.559	1.243	2.470	5.049	9.942	17.788
T1	61.446	150.414	269.218	610.874	1203.015	1938.839

T2	34.32726	187.16104	665.381646	3086.46369	11961.10971	34489.8367
T3	110	121	109	121	121	109
T4	1210	1331	1189	1331	1331	1189
T5	0.0189029	0.1669476	0.30654996	0.925608	3.144930182	3.20467444
P	10	11	10	11	11	10
S_e^2	0.000189029	0.001517705	0.003096464	0.00841462	0.028590274	0.03237045
S_b^2	1.84155E-05	0.001523518	0.00423029	0.02140351	0.001096192	0.02467049
S_c^2	0.000207445	0.003041223	0.007326754	0.02981813	0.029686466	0.05704094
S_d	0.013748782	0.038957739	0.055645883	0.09173123	0.169086588	0.17991789
S_e	0.014402935	0.055147286	0.08559646	0.17267926	0.172297609	0.23883245
r	0.039	0.110	0.156	0.257	0.474	0.504
R	0.041	0.155	0.240	0.484	0.483	0.669

A.3 二氧化钛各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 A.3.1.1 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	4.756	4.842	5.018	4.769	4.964	4.721	4.769	4.74	4.837	4.807	4.767	4.817	0.0944	1.96	1.020	2.126	无异常值
2	5.056	5.027	5.115	4.879	4.798	4.967	4.779	4.77	4.858	5.076	4.899	4.929	0.1252	2.54	1.274	1.482	无异常值
3	4.856	4.776	4.838	4.796	4.833	4.808	4.792	4.784	4.8	4.787	4.794	4.806	0.0255	0.53	1.172	1.972	无异常值
4	4.748	4.87	5.034	4.745	4.988	4.763	4.789	4.776	4.852	4.81	4.775	4.832	0.0975	2.02	0.890	2.073	无异常值
5	4.88	4.909	4.878	4.887	4.836	4.732	4.726	4.886	4.708	4.976	4.93	4.850	0.0893	1.84	1.588	1.413	无异常值
6	4.718	4.739	4.726	4.758	4.814	4.738	4.668	4.81	4.719	4.746	4.767	4.746	0.0417	0.88	1.863	1.636	无异常值
7	4.869	4.721	4.852	4.923	4.901	4.798	4.885	4.963	4.802	4.754	4.874	4.849	0.0733	1.51	1.750	1.552	无异常值
8	4.991	4.896	4.911	4.882	5.001	5.009	4.927	4.945	4.917	4.956	4.899	4.939	0.0446	0.90	1.289	1.560	无异常值
9	4.695	4.741	4.974	4.807	4.721	4.682	4.68	4.763	4.836	4.955	4.738	4.781	0.1030	2.15	0.982	1.874	无异常值
10	4.855	4.962	4.745	4.666	4.507	4.95	5.012	4.996	4.852	4.857	4.777	4.834	0.1534	3.17	2.134	1.157	无异常值
11	4.46	4.539	4.61	4.504	4.645	4.76	4.635	4.467	4.445	4.558	4.516	4.558	0.0963	2.11	1.175	2.097	无异常值
室间平均	4.817	4.929	4.806	4.832	4.850	4.746	4.849	4.939	4.781	4.834	4.558	4.813	0.1018	2.12	2.503	1.243	歧离 (Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2472$ 柯克伦检验结论: 实验室 10 为歧离值																

表 A.3.1.2 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	2.487	2.399	2.522	2.436	2.448	2.452	2.55	2.45	2.536	2.453	2.339	2.461	0.0614	2.50	1.988	1.447	无异常值
2	2.715	2.583	2.567	2.625	2.608	2.666	2.581	2.753	2.714	2.595	2.612	2.638	0.0637	2.42	1.115	1.803	无异常值
3	2.492	2.444	2.463	2.489	2.433	2.468	2.47	2.481	2.466	2.485	2.483	2.470	0.0186	0.75	2.005	1.161	无异常值
4	2.475	2.391	2.558	2.456	2.462	2.474	2.563	2.487	2.559	2.466	2.353	2.477	0.0666	2.69	1.858	1.295	无异常值
5	2.592	2.502	2.52	2.552	2.533	2.524	2.456	2.44	2.486	2.448	2.445	2.500	0.0497	1.99	1.204	1.855	无异常值

6	2.398	2.338	2.345	2.367	2.341	2.345	2.338	2.391	2.385	2.388	2.376	2.365	0.0238	1.01	1.124	1.400	无异常值
7	2.502	2.421	2.338	2.551	2.487	2.398	2.534	2.468	2.498	2.531	2.467	2.472	0.0644	2.60	2.086	1.223	无异常值
8	2.461	2.527	2.619	2.419	2.327	2.527	2.536	2.468	2.527	2.431	2.399	2.476	0.0810	3.27	1.846	1.761	无异常值
9	2.455	2.467	2.582	2.597	2.457	2.462	2.356	2.543	2.416	2.378	2.555	2.479	0.0807	3.26	1.522	1.463	无异常值
10	2.567	2.514	2.558	2.488	2.49	2.415	2.602	2.441	2.441	2.516	2.378	2.492	0.0688	2.76	1.655	1.602	无异常值
11	2.842	2.898	2.975	2.958	2.966	2.925	2.939	2.844	2.846	2.891	2.99	2.916	0.0551	1.89	1.340	1.347	无异常值
室间平均	2.461	2.638	2.470	2.477	2.500	2.365	2.472	2.476	2.479	2.492	2.916	2.522	0.1448	5.74	1.089	2.718	离群(X_{max})
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1613$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.3.1.3 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	1.466	1.411	1.346	1.448	1.346	1.321	1.366	1.325	1.396	1.317	1.361	1.373	0.0510	3.72	1.097	1.822	无异常值
2	1.506	1.509	1.552	1.584	1.435	1.57	1.453	1.464	1.456	1.562	1.462	1.505	0.0543	3.61	1.286	1.458	无异常值
3	1.362	1.371	1.35	1.382	1.373	1.392	1.384	1.391	1.397	1.347	1.389	1.376	0.0171	1.25	1.703	1.215	无异常值
4	1.317	1.4	1.328	1.426	1.314	1.313	1.334	1.422	1.375	1.307	1.331	1.352	0.0456	3.37	0.978	1.634	无异常值
5	1.386	1.372	1.373	1.366	1.286	1.294	1.326	1.258	1.356	1.28	1.361	1.333	0.0453	3.40	1.645	1.179	无异常值
6	1.295	1.283	1.286	1.286	1.289	1.229	1.288	1.282	1.258	1.289	1.301	1.281	0.0201	1.57	2.559	1.015	歧离(X_{min})
7	1.398	1.436	1.369	1.489	1.387	1.339	1.457	1.382	1.401	1.352	1.498	1.410	0.0534	3.79	1.327	1.652	无异常值
8	1.422	1.419	1.436	1.43	1.427	1.406	1.405	1.398	1.421	1.41	1.425	1.418	0.0118	0.83	1.697	1.513	无异常值
9	1.35	1.424	1.336	1.393	1.412	1.443	1.356	1.317	1.366	1.374	1.311	1.371	0.0431	3.15	1.393	1.667	无异常值
10	1.375	1.376	1.381	1.322	1.364	1.385	1.374	1.395	1.262	1.356	1.449	1.367	0.0463	3.38	2.274	1.769	无异常值
11	1.482	1.498	1.503	1.518	1.513	1.49	1.451	1.52	1.476	1.466	1.497	1.492	0.0219	1.47	1.880	1.270	无异常值
室间平均	1.373	1.505	1.376	1.352	1.333	1.281	1.410	1.418	1.371	1.367	1.492	1.389	0.0655	4.72	1.653	1.771	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1651$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.3.1.4 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	0.721	0.739	0.696	0.736	0.713	0.703	0.683	0.679	0.708	0.732	0.71	0.711	0.0202	2.83	1.583	1.394	无异常值
2	0.724	0.73	0.711	0.72	0.706	0.718	0.721	0.732	0.729	0.739	0.714	0.722	0.0098	1.36	1.645	1.710	无异常值
3	0.705	0.7	0.716	0.706	0.719	0.708	0.713	0.717	0.725	0.719	0.731	0.714	0.0092	1.29	1.569	1.796	无异常值
4	0.667	0.723	0.682	0.724	0.701	0.705	0.687	0.71	0.688	0.726	0.719	0.703	0.0198	2.81	1.818	1.169	无异常值
5	0.695	0.652	0.695	0.707	0.706	0.697	0.735	0.731	0.678	0.689	0.697	0.698	0.0228	3.27	2.030	1.604	无异常值
6	0.683	0.685	0.687	0.698	0.701	0.689	0.693	0.688	0.69	0.684	0.692	0.690	0.0057	0.82	1.234	1.938	无异常值
7	0.699	0.724	0.702	0.715	0.677	0.712	0.732	0.694	0.726	0.728	0.724	0.712	0.0172	2.42	2.037	1.156	无异常值
8	0.719	0.726	0.731	0.7	0.698	0.69	0.706	0.712	0.72	0.721	0.734	0.714	0.0143	2.00	1.700	1.382	无异常值
9	0.731	0.688	0.736	0.731	0.712	0.677	0.753	0.706	0.693	0.711	0.713	0.714	0.0227	3.18	1.619	1.731	无异常值
10	0.658	0.688	0.695	0.712	0.7	0.725	0.731	0.699	0.691	0.695	0.71	0.700	0.0197	2.81	2.154	1.558	无异常值
11	0.805	0.791	0.778	0.802	0.772	0.766	0.8	0.808	0.798	0.809	0.781	0.792	0.0152	1.92	1.700	1.131	无异常值
室间平均	0.711	0.722	0.714	0.703	0.698	0.690	0.712	0.714	0.714	0.700	0.792	0.716	0.0269	3.76	0.950	2.835	离群(X_{max})
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1649$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.3.2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 6	水平 7	水平 8	水平 9
总平均值	4.813	2.483	1.389	0.715
T1	582.351	273.13	168.058	86.57
T2	2803.886899	678.612924	233.887522	62.017054
T3	121	110	121	121
T4	1331	1210	1331	1331
T5	0.9523258	0.3759999	0.1784907	0.0316784
F	11	10	11	11
S_v^2	0.008657507	0.003759999	0.001622643	0.000287985
S_L^2	0.009553118	0.004013071	0.004127378	0.000702492
S_H^2	0.018210625	0.00777307	0.005750021	0.000990478
S_v	0.093045727	0.061318831	0.04028204	0.016970134
S_L	0.134946748	0.088165015	0.075828891	0.031471855
r	0.261	0.172	0.113	0.048
R	0.378	0.247	0.213	0.089

A.4 三氧化钨各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 A.4.1.1 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	0.444	0.437	0.452	0.455	0.442	0.442	0.449	0.439	0.44	0.439	0.434	0.443	0.0065	1.47	1.385	1.847	无异常值
2	0.447	0.443	0.44	0.441	0.436	0.436	0.426	0.435	0.442	0.434	0.452	0.439	0.0070	1.59	1.896	1.818	无异常值
3	0.439	0.446	0.436	0.452	0.44	0.448	0.438	0.442	0.439	0.443	0.441	0.442	0.0048	1.08	1.296	2.058	无异常值
4	0.445	0.432	0.458	0.454	0.447	0.442	0.447	0.435	0.447	0.439	0.436	0.444	0.0080	1.80	1.475	1.770	无异常值
5	0.434	0.444	0.451	0.432	0.431	0.45	0.429	0.443	0.438	0.44	0.435	0.439	0.0075	1.71	1.310	1.625	无异常值
6	0.431	0.428	0.429	0.431	0.443	0.436	0.447	0.439	0.432	0.428	0.438	0.435	0.0064	1.47	1.053	1.921	无异常值
7	0.428	0.456	0.467	0.449	0.441	0.438	0.452	0.46	0.446	0.451	0.447	0.449	0.0107	2.38	1.929	1.716	无异常值
8	0.454	0.462	0.471	0.489	0.442	0.438	0.461	0.459	0.447	0.436	0.452	0.456	0.0155	3.40	1.261	2.158	无异常值
9	0.422	0.412	0.435	0.445	0.439	0.442	0.432	0.452	0.433	0.453	0.425	0.435	0.0126	2.89	1.862	1.393	无异常值
10	0.451	0.462	0.462	0.442	0.455	0.434	0.443	0.445	0.432	0.422	0.452	0.445	0.0126	2.83	1.858	1.311	无异常值
11	0.43	0.452	0.442	0.433	0.42	0.422	0.443	0.444	0.463	0.441	0.435	0.439	0.0126	2.87	1.482	1.938	无异常值
室间平均	0.443	0.439	0.442	0.444	0.439	0.435	0.449	0.456	0.435	0.445	0.439	0.442	0.0061	1.37	1.253	2.182	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2173$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A.4.1.2 各实验室水平 10 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	1.139	1.122	1.116	1.148	1.082	1.111	1.033	1.113	1.062	1.113	1.122	1.106	0.0338	3.06	2.146	1.256	无异常值

2	1.077	1.072	1.067	1.103	1.104	1.084	1.113	1.08	1.055	1.005	1.1	1.078	0.0301	2.79	2.431	1.156	歧离(X _{min})
3	1.087	1.069	1.057	1.068	1.112	1.108	1.098	1.102	1.113	1.079	1.07	1.088	0.0201	1.84	1.523	1.269	无异常值
4	1.041	1.134	1.122	1.158	1.09	1.125	1.147	1.123	1.076	1.129	1.117	1.115	0.0336	3.01	2.196	1.289	无异常值
5	1.118	1.158	1.122	1.163	1.106	1.116	1.075	1.108	1.107	1.121	1.099	1.118	0.0250	2.23	1.705	1.822	无异常值
6	1.058	1.061	1.049	1.056	1.063	1.06	1.064	1.06	1.053	1.048	1.06	1.057	0.0054	0.51	1.760	1.218	无异常值
7	1.156	1.106	1.166	1.123	1.098	1.111	1.033	1.113	1.062	1.113	1.122	1.109	0.0374	3.37	2.043	1.515	无异常值
8	1.109	1.118	1.126	1.131	1.106	1.114	1.108	1.123	1.1	1.098	1.019	1.105	0.0303	2.74	2.828	0.867	离群(X _{min})
9	1.149	1.034	1.11	1.141	1.088	1.055	1.064	1.115	1.108	1.113	1.085	1.097	0.0354	3.23	1.765	1.480	无异常值
10	1.102	1.145	1.042	1.145	1.165	1.122	1.144	1.095	1.126	1.144	1.136	1.124	0.0340	3.02	2.417	1.200	歧离(X _{min})
11	1.177	1.149	1.153	1.167	1.189	1.22	1.223	1.189	1.226	1.212	1.254	1.196	0.0334	2.80	1.414	1.726	无异常值
室间平均	1.106	1.078	1.088	1.115	1.118	1.057	1.109	1.105	1.097	1.124	1.196	1.108	0.0349	3.15	1.458	2.516	歧离(X _{max})
柯克伦检验:		当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.1387 柯克伦检验结论: 无异常值															

表 A. 4. 1.3 各实验室水平 11 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	2.143	2.135	2.118	2.161	2.075	2.092	1.962	2.012	1.981	2.063	2.023	2.070	0.0677	3.27	1.588	1.351	无异常值
2	2.092	2.056	2.051	2.075	1.997	2.117	2.012	1.975	2.127	2.155	2.074	2.066	0.0560	2.71	1.634	1.582	无异常值
3	1.989	1.993	1.98	1.985	2.013	2.082	1.975	2.058	2.024	2.068	2.072	2.022	0.0411	2.03	1.138	1.468	无异常值
4	1.991	2.122	2.127	2.176	2.084	2.097	2.158	2.021	2.16	2.074	2.033	2.095	0.0610	2.91	1.702	1.331	无异常值
5	2.018	2.115	2.145	2.149	2.122	2.159	2.044	2.068	2.077	2.066	2.134	2.100	0.0473	2.25	1.729	1.254	无异常值
6	2.043	2.091	2.114	2.098	2.078	2.099	2.119	2.124	2.078	2.079	2.099	2.093	0.0231	1.10	2.163	1.347	无异常值
7	2.067	1.987	2.054	2.176	2.113	2.152	2.134	2.067	2.036	2.099	2.102	2.090	0.0546	2.61	1.882	1.580	无异常值
8	2.117	2.076	2.09	2.068	2.014	2.009	2.015	2.108	2.112	2.097	2.104	2.074	0.0418	2.02	1.546	1.037	无异常值
9	2.015	2.019	2.068	2.065	1.967	1.971	2.134	2.155	2.118	2.094	2.073	2.062	0.0629	3.05	1.507	1.484	无异常值
10	2.031	1.958	1.965	2.035	2.044	2.125	2.105	2.178	1.977	1.994	1.988	2.036	0.0718	3.53	1.091	1.972	无异常值
11	1.99	1.996	1.97	2.054	2.044	2.136	2.005	2.043	2.016	2.044	1.988	2.026	0.0460	2.27	1.218	2.393	歧离(X _{max})
室间平均	2.070	2.066	2.022	2.095	2.100	2.093	2.090	2.074	2.062	2.036	2.026	2.067	0.0279	1.35	1.609	1.188	无异常值
柯克伦检验:		当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.162 柯克伦检验结论: 无异常值															

表 A. 4. 1.4 各实验室水平 12 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	4.872	4.941	5.075	5.011	4.757	4.906	4.826	4.86	4.766	4.792	4.891	4.882	0.0995	2.04	1.252	1.945	无异常值
2	4.666	4.876	4.615	4.865	4.8	4.762	4.729	4.596	4.677	4.673	4.549	4.710	0.1073	2.28	1.499	1.549	无异常值
3	4.822	4.751	4.769	4.803	4.802	4.796	4.828	4.775	4.866	4.822	4.798	4.803	0.0317	0.66	1.639	1.992	无异常值
4	4.868	4.913	5.079	5.02	4.764	4.902	4.825	4.884	4.772	4.796	4.897	4.884	0.0981	2.01	1.219	1.991	无异常值
5	4.962	4.948	4.933	4.863	4.947	4.913	4.811	4.917	4.899	4.863	4.892	4.904	0.0452	0.92	2.066	1.276	无异常值
6	4.798	4.687	4.773	4.669	4.721	4.756	4.993	4.876	4.775	4.678	4.669	4.763	0.0998	2.10	0.944	2.303	无异常值
7	5.034	5.068	4.978	4.903	4.886	4.952	4.865	4.798	4.997	4.936	4.978	4.945	0.0783	1.58	1.877	1.571	无异常值
8	5.006	5.127	4.988	4.869	4.991	5.014	5.001	4.962	4.944	4.872	4.993	4.979	0.0706	1.42	1.556	2.099	无异常值
9	4.746	4.828	4.716	4.953	4.826	4.922	4.795	4.904	5.011	5.016	4.934	4.877	0.1019	2.09	1.583	1.360	无异常值
10	4.858	4.905	4.925	4.956	4.925	4.965	4.877	4.852	4.95	4.698	4.966	4.898	0.0780	1.59	2.563	0.873	歧离(X _{min})
11	4.803	4.579	4.884	4.845	4.915	5.009	4.927	4.814	4.826	4.878	4.892	4.852	0.1080	2.23	2.528	1.454	歧离(X _{min})

室间平均	4.882	4.710	4.803	4.884	4.904	4.763	4.945	4.979	4.877	4.898	4.852	4.863	0.0782	1.61	1.962	1.476	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1401$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 A. 4. 1.5 各实验室水平 13 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	9.615	9.519	9.644	9.902	9.731	9.5	9.408	9.534	9.634	9.471	9.618	9.598	0.1365	1.42	1.390	2.228	无异常值
2	9.434	9.482	9.566	9.635	9.341	9.634	9.49	9.522	9.36	9.631	9.419	9.501	0.1070	1.13	1.499	1.250	无异常值
3	9.537	9.516	9.52	9.508	9.542	9.479	9.483	9.518	9.496	9.52	9.487	9.510	0.0211	0.22	1.449	1.531	无异常值
4	9.59	9.513	9.658	9.922	9.715	9.611	9.43	9.536	9.614	9.497	9.609	9.609	0.1308	1.36	1.366	2.395	歧离(X_{max})
5	9.877	9.932	9.968	9.879	9.807	9.796	9.397	9.539	9.611	9.49	9.649	9.722	0.1941	2.00	1.676	1.266	无异常值
6	9.227	9.212	9.493	9.265	9.345	9.298	9.246	9.334	9.24	9.462	9.309	9.312	0.0927	1.00	1.077	1.953	无异常值
7	9.705	9.654	9.602	9.825	9.763	9.687	9.631	9.523	9.935	9.512	9.506	9.668	0.1357	1.40	1.190	1.971	无异常值
8	9.721	9.798	9.642	9.811	9.764	9.829	9.759	9.827	9.949	9.934	9.602	9.785	0.1062	1.09	1.724	1.543	无异常值
9	9.406	9.438	9.611	9.529	9.463	9.801	9.741	9.534	9.817	9.614	9.709	9.606	0.1453	1.51	1.374	1.454	无异常值
10	9.371	9.745	9.685	9.626	9.583	9.688	9.671	9.405	9.525	9.614	9.906	9.620	0.1509	1.57	1.650	1.897	无异常值
11	10.132	10.086	10.073	10.225	10.352	10.008	10.627	10.705	10.175	9.939	10.1	10.220	0.2462	2.41	1.142	1.970	无异常值
室间平均	9.598	9.501	9.510	9.609	9.722	9.312	9.668	9.785	9.606	9.620	10.220	9.650	0.2263	2.35	1.494	2.519	歧离(X_{max})
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2657$ 柯克伦检验结论: 实验室 11 的数据组离群 (高度异常)																

表 A. 4. 2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 9	水平 10	水平 11	水平 12	水平 13
总平均值	0.442	1.100	2.066	4.865	9.592
T1	53.526	118.834	247.998	578.907	1045.482
T2	23.682164	130.794584	512.61384	2816.921369	10029.51996
T3	121	108	120	119	109
T4	1331	1168	1310	1289	1189
T5	0.0110652	0.07566475	0.30523675	0.7070215	1.56675511
P	11	10	11	11	10
S_e^2	0.000100593	0.000772089	0.002800337	0.006546495	0.015825809
$S_{\bar{x}}^2$	2.91098E-05	0.000337752	0.000557096	0.005635327	0.015856526
$S_{\bar{x}}^2$	0.000129702	0.001109641	0.003357434	0.012181823	0.031682335
$S_{\bar{x}}$	0.010029593	0.027786495	0.052918212	0.080910416	0.125800672
$S_{\bar{x}}$	0.0113887	0.033314281	0.057943365	0.110371294	0.177995324
r	0.029	0.078	0.149	0.227	0.353
R	0.032	0.094	0.163	0.310	0.499

附录B：方法二：二氧化钛、三氧化钨、锰的测定 酸溶法精密度数据统计

B.1 锰各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 B.1.1.1 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	0.581	0.592	0.602	0.575	0.562	0.577	0.572	0.606	0.594	0.603	0.577	0.586	0.0146	2.49	1.616	1.404	无异常值
2	0.628	0.617	0.624	0.606	0.622	0.618	0.625	0.617	0.59	0.605	0.612	0.615	0.0111	1.80	2.245	1.180	无异常值
3	0.578	0.573	0.588	0.592	0.596	0.568	0.584	0.576	0.581	0.586	0.58	0.582	0.0083	1.42	1.690	1.690	无异常值
4	0.582	0.595	0.600	0.574	0.588	0.575	0.576	0.602	0.597	0.601	0.579	0.588	0.0112	1.91	1.253	1.237	无异常值
5	0.573	0.557	0.562	0.565	0.573	0.568	0.563	0.588	0.575	0.569	0.573	0.570	0.0083	1.45	1.525	2.216	无异常值
6	0.619	0.621	0.620	0.618	0.617	0.62	0.621	0.626	0.628	0.628	0.624	0.622	0.0039	0.63	1.282	1.539	无异常值
7	0.595	0.582	0.571	0.612	0.588	0.586	0.596	0.576	0.597	0.584	0.602	0.590	0.0119	2.02	1.590	1.857	无异常值
8	0.562	0.558	0.549	0.569	0.572	0.596	0.584	0.552	0.563	0.59	0.589	0.571	0.0163	2.85	1.370	1.521	无异常值
9	0.58	0.582	0.591	0.593	0.616	0.593	0.571	0.608	0.561	0.575	0.582	0.587	0.0159	2.72	1.602	1.847	无异常值
10	0.576	0.6	0.575	0.566	0.589	0.598	0.547	0.572	0.588	0.585	0.57	0.579	0.0154	2.66	2.063	1.383	无异常值
11	0.597	0.608	0.598	0.608	0.599	0.596	0.595	0.6	0.58	0.587	0.58	0.595	0.0095	1.60	1.604	1.337	无异常值
室间平均	0.586	0.615	0.582	0.588	0.571	0.622	0.590	0.571	0.587	0.579	0.595	0.590	0.0161	2.73	1.137	2.010	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.1650 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.1.1.2 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	1.648	1.67	1.671	1.688	1.576	1.571	1.585	1.623	1.603	1.566	1.588	1.617	0.0450	2.78	1.138	1.575	无异常值
2	1.669	1.641	1.641	1.652	1.664	1.595	1.585	1.631	1.652	1.662	1.657	1.641	0.0276	1.68	2.024	1.022	无异常值
3	1.608	1.625	1.61	1.596	1.588	1.603	1.599	1.619	1.633	1.624	1.607	1.610	0.0138	0.85	1.612	1.658	无异常值
4	1.646	1.672	1.673	1.689	1.598	1.58	1.597	1.615	1.601	1.594	1.586	1.623	0.0396	2.44	1.081	1.671	无异常值
5	1.519	1.512	1.517	1.492	1.501	1.541	1.492	1.517	1.49	1.52	1.481	1.507	0.0177	1.18	1.492	1.892	无异常值
6	1.644	1.65	1.633	1.638	1.648	1.632	1.616	1.623	1.616	1.609	1.617	1.630	0.0143	0.88	1.443	1.423	无异常值
7	1.663	1.68	1.684	1.675	1.589	1.655	1.701	1.602	1.571	1.563	1.684	1.642	0.0508	3.09	1.563	1.152	无异常值
8	1.592	1.587	1.574	1.593	1.611	1.627	1.633	1.57	1.565	1.581	1.59	1.593	0.0222	1.40	1.259	1.799	无异常值
9	1.691	1.584	1.588	1.674	1.571	1.634	1.615	1.579	1.635	1.588	1.679	1.622	0.0439	2.71	1.153	1.580	无异常值
10	1.561	1.694	1.623	1.645	1.548	1.584	1.659	1.627	1.601	1.541	1.602	1.608	0.0479	2.98	1.394	1.802	无异常值
11	1.672	1.675	1.64	1.679	1.676	1.679	1.647	1.665	1.654	1.669	1.665	1.666	0.0132	0.79	1.934	1.019	无异常值
室间平均	1.617	1.641	1.610	1.623	1.593	1.630	1.642	1.593	1.622	1.608	1.666	1.622	0.0219	1.35	1.335	1.984	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.2062 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.1.1.3 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	2.895	2.951	2.986	3.025	2.873	2.877	2.821	2.833	2.922	2.933	2.835	2.905	0.0657	2.26	1.273	1.831	无异常值
2	2.898	3.029	3.027	2.977	2.95	2.944	2.848	2.967	2.872	2.837	2.825	2.925	0.0734	2.51	1.361	1.418	无异常值
3	2.941	2.838	2.816	2.871	2.934	2.928	2.896	2.901	2.885	2.891	2.93	2.894	0.0402	1.39	1.934	1.176	无异常值
4	2.9	2.916	2.951	3.03	2.878	2.882	2.846	2.858	2.927	2.938	2.844	2.906	0.0549	1.89	1.137	2.253	无异常值
5	2.81	2.774	2.82	2.835	2.753	2.758	2.759	2.788	2.777	2.827	2.891	2.799	0.0421	1.50	1.099	2.178	无异常值
6	2.932	2.942	2.932	2.948	2.929	2.843	2.957	2.84	2.933	2.921	2.949	2.921	0.0404	1.38	1.992	0.902	无异常值

7	2.987	2.956	3.023	3.102	2.892	2.853	2.936	2.804	2.994	3.056	2.968	2.961	0.0873	2.95	1.798	1.614	无异常值
8	2.811	2.798	2.782	2.807	2.772	2.769	2.789	2.811	2.821	2.789	2.892	2.804	0.0337	1.20	1.030	2.619	离群($X_{\max}$)
9	2.921	2.835	2.913	2.946	2.856	3.041	3.013	2.923	2.875	2.991	3.115	2.948	0.0847	2.87	1.335	1.970	无异常值
10	2.836	2.855	2.801	2.765	2.665	2.798	2.789	2.965	2.866	2.754	2.865	2.814	0.0771	2.74	1.937	1.951	无异常值
11	2.898	2.896	2.93	2.961	2.901	2.9	2.846	2.864	2.884	2.906	3.018	2.909	0.0470	1.62	1.350	2.310	无异常值
室间平均	2.905	2.925	2.894	2.906	2.804	2.921	2.961	2.804	2.948	2.814	2.909	2.890	0.0566	1.96	1.525	1.253	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1823$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.1.1.4 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	5.699	5.665	5.944	5.918	5.802	5.863	5.772	5.698	5.929	5.853	5.776	5.811	0.0985	1.69	1.481	1.352	无异常值
2	5.913	5.935	5.938	5.777	5.793	5.882	5.925	5.858	5.94	5.786	5.841	5.872	0.0643	1.10	1.472	1.063	无异常值
3	5.815	5.79	5.883	5.799	5.697	5.902	5.783	5.776	5.808	5.783	5.79	5.802	0.0543	0.94	1.940	1.835	无异常值
4	5.699	5.677	5.946	5.92	5.802	5.863	5.784	5.708	5.929	5.853	5.775	5.814	0.0957	1.65	1.433	1.377	无异常值
5	5.38	5.376	5.313	5.343	5.468	5.441	5.335	5.401	5.187	5.328	5.394	5.361	0.0747	1.39	2.323	1.439	无异常值
6	6.201	6.17	6.092	6.24	6.151	6.038	6.174	6.151	6.181	6.223	6.081	6.155	0.0620	1.01	1.884	1.376	无异常值
7	5.709	5.789	5.826	5.968	6.056	5.957	5.902	5.887	5.846	5.784	5.884	5.873	0.0977	1.66	1.683	1.868	无异常值
8	5.726	5.891	5.911	5.827	5.833	5.759	5.761	5.807	5.797	5.781	5.721	5.801	0.0614	1.06	1.307	1.786	无异常值
9	5.936	5.913	5.769	5.812	5.857	5.934	5.686	5.915	5.776	5.699	5.682	5.816	0.1008	1.73	1.332	1.188	无异常值
10	5.856	5.874	5.956	6.028	5.574	5.612	5.602	5.628	5.821	5.909	5.886	5.795	0.1611	2.78	1.372	1.446	无异常值
11	5.998	5.986	5.966	6.07	5.728	5.901	5.864	6.009	5.953	5.902	5.878	5.932	0.0921	1.55	2.217	1.495	无异常值
室间平均	5.811	5.872	5.802	5.814	5.361	6.155	5.873	5.801	5.816	5.795	5.932	5.821	0.1851	3.18	2.488	1.802	歧离($X_{\min}$)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2783$ 柯克伦检验结论: 实验室 10 的数据组离群 (高度异常)																

表 B.1.1.5 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	9.918	9.946	10.066	9.81	9.855	9.91	10.116	9.891	10.026	10.039	9.638	9.929	0.1348	1.36	2.156	1.390	无异常值
2	9.974	10.041	9.944	9.938	10.142	10.005	9.768	9.749	9.737	10.115	9.778	9.926	0.1478	1.49	1.282	1.458	无异常值
3	9.796	9.919	9.884	9.943	9.904	9.868	9.89	9.912	9.944	9.908	9.807	9.889	0.0488	0.49	1.899	1.135	无异常值
4	9.916	9.948	10.01	9.892	9.853	9.908	10.104	9.891	10.025	10.019	9.638	9.928	0.1220	1.23	2.375	1.446	歧离($X_{\min}$)
5	9.525	9.481	9.581	9.627	9.303	9.477	9.364	9.641	9.65	9.66	9.342	9.514	0.1313	1.38	1.605	1.114	无异常值
6	10.428	10.41	10.392	10.465	10.187	10.368	10.571	10.413	10.387	10.151	10.414	10.381	0.1180	1.14	1.946	1.614	无异常值
7	9.925	9.919	10.188	10.322	9.908	10.116	10.117	10.15	9.854	9.887	9.968	10.032	0.1527	1.52	1.167	1.899	无异常值
8	9.931	9.891	9.811	9.791	9.891	9.721	9.699	9.899	9.921	10.002	9.871	9.857	0.0921	0.93	1.717	1.574	无异常值
9	9.875	10.11	10.068	9.929	9.858	10.06	10.037	10.19	9.949	10.05	9.931	10.005	0.1040	1.04	1.415	1.777	无异常值
10	9.988	9.798	9.956	10	9.876	9.965	9.932	9.911	9.765	9.876	9.775	9.895	0.0845	0.85	1.536	1.246	无异常值
11	9.896	9.893	10.133	9.765	9.878	10.006	10.064	10.112	10.064	10.004	10.099	9.992	0.1183	1.18	1.920	1.190	无异常值
室间平均	9.929	9.926	9.889	9.928	9.514	10.381	10.032	9.857	10.005	9.895	9.992	9.941	0.2008	2.02	2.126	2.191	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1531$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.1.2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 1	水平 3	水平 4	水平 5	水平 9
总平均值	0.590	1.614	2.889	5.867	9.942
T1	71.335	195.349	346.812	645.381	1193.04
T2	42.084339	315.564315	1002.68114	3787.71982	11865.6382
T3	121	121	120	110	120
T4	1331	1331	1310	1210	1310
T5	0.0160232	0.1253248	0.41005556	0.8769923	1.42957226
P	11	11	11	10	11
S_e^2	0.0001457	0.00113932	0.00376198	0.00876992	0.01311534
S_k^2	0.0002514	0.0015531	0.00295329	0.01137395	0.03945065
$S_{\bar{x}}^2$	0.0003971	0.00269241	0.00671527	0.02014387	0.05256599
$S_{\bar{y}}$	0.0120692	0.03375376	0.06133496	0.09364787	0.11452223
$S_{\bar{u}}$	0.0199273	0.05188849	0.08194675	0.1419291	0.22927275
r	0.034	0.095	0.172	0.263	0.321
R	0.056	0.146	0.230	0.398	0.642

B.2 二氧化钛各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 B.2.1.1 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	5.008	4.976	4.854	4.78	4.889	4.879	4.885	5.011	4.814	4.905	4.935	4.903	0.0746	1.52	1.653	1.445	无异常值
2	5.011	5.055	5.002	5.004	5.013	4.813	4.983	5.071	4.861	5.011	4.866	4.972	0.0850	1.71	1.868	1.166	无异常值
3	4.786	4.908	4.894	4.9	4.956	4.975	4.808	4.976	4.878	4.918	4.884	4.898	0.0609	1.24	1.845	1.273	无异常值
4	5.002	4.976	4.854	4.988	4.89	4.879	4.883	5.011	4.814	4.907	4.935	4.922	0.0653	1.33	1.649	1.367	无异常值
5	4.976	4.888	4.94	4.937	4.941	4.969	4.885	4.791	5.154	5.052	5.068	4.964	0.0993	2.00	1.739	1.916	无异常值
6	5.106	5.074	5.145	5.065	5.142	5.11	5.112	5.093	5.073	5.121	5.113	5.105	0.0266	0.52	1.499	1.505	无异常值
7	4.951	4.883	5.07	5.083	4.926	4.878	4.901	5.023	5.05	4.937	4.902	4.964	0.0777	1.57	1.107	1.531	无异常值
8	4.892	4.778	4.801	4.819	4.827	4.791	4.821	4.869	4.871	4.769	4.829	4.824	0.0396	0.82	1.396	1.710	无异常值
9	4.725	4.661	4.753	4.905	4.815	4.754	4.81	4.731	4.913	4.926	4.818	4.801	0.0862	1.80	1.624	1.450	无异常值
10	5.012	5.082	5.126	4.905	4.987	4.966	4.852	4.958	4.788	5.126	5.147	4.995	0.1179	2.36	1.759	1.286	无异常值
11	4.876	4.864	4.829	4.924	4.927	4.919	4.711	4.831	4.895	4.906	4.927	4.874	0.0649	1.33	2.504	0.823	歧离(Xmin)
室间平均	4.903	4.972	4.898	4.922	4.964	5.105	4.964	4.824	4.801	4.995	4.874	4.929	0.0847	1.72	1.515	2.074	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 p =11, n =11 临界值 C(0.01)=0.2497 临界 C(0.05)=0.2173 统计量 C=0.2155 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.2.1.2 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	2.459	2.36	2.473	2.543	2.431	2.475	2.55	2.382	2.534	2.513	2.425	2.468	0.0642	2.60	1.679	1.282	无异常值

2	2.551	2.523	2.522	2.463	2.486	2.47	2.542	2.415	2.5	2.466	2.525	2.497	0.0409	1.64	1.996	1.329	无异常值
3	2.481	2.471	2.476	2.475	2.457	2.469	2.488	2.449	2.483	2.479	2.481	2.474	0.0116	0.47	2.112	1.244	无异常值
4	2.447	2.406	2.471	2.523	2.465	2.479	2.54	2.412	2.538	2.514	2.425	2.475	0.0492	1.99	1.394	1.332	无异常值
5	2.429	2.413	2.402	2.562	2.521	2.505	2.47	2.375	2.415	2.455	2.394	2.449	0.0593	2.42	1.252	1.904	无异常值
6	2.557	2.567	2.564	2.527	2.564	2.555	2.501	2.534	2.493	2.486	2.537	2.535	0.0300	1.18	1.635	1.068	无异常值
7	2.512	2.445	2.403	2.389	2.478	2.524	2.534	2.392	2.517	2.504	2.487	2.471	0.0550	2.22	1.498	1.139	无异常值
8	2.457	2.498	2.521	2.608	2.321	2.329	2.351	2.4	2.349	2.417	2.366	2.420	0.0918	3.79	1.076	2.052	无异常值
9	2.637	2.565	2.617	2.568	2.581	2.667	2.45	2.681	2.576	2.439	2.478	2.569	0.0828	3.22	1.569	1.352	无异常值
10	2.451	2.465	2.455	2.458	2.358	2.399	2.457	2.566	2.516	2.577	2.456	2.469	0.0644	2.61	1.722	1.678	无异常值
11	2.466	2.498	2.467	2.501	2.466	2.471	2.448	2.47	2.46	2.485	2.482	2.474	0.0160	0.65	1.624	1.686	无异常值
室间平均	2.468	2.497	2.474	2.475	2.449	2.535	2.471	2.420	2.569	2.469	2.474	2.482	0.0403	1.62	1.541	2.165	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2375$ 柯克伦检验结论: 实验室 8 为歧离值																

表 B.2.1.3 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	1.441	1.443	1.356	1.33	1.446	1.367	1.455	1.463	1.411	1.384	1.468	1.415	0.0481	3.40	1.766	1.104	无异常值
2	1.38	1.355	1.379	1.363	1.352	1.357	1.344	1.398	1.43	1.418	1.41	1.381	0.0295	2.14	1.240	1.678	无异常值
3	1.402	1.377	1.419	1.403	1.392	1.428	1.414	1.433	1.407	1.46	1.421	1.414	0.0222	1.57	1.677	2.067	无异常值
4	1.439	1.441	1.386	1.397	1.444	1.393	1.445	1.462	1.411	1.384	1.468	1.425	0.0310	2.18	1.306	1.400	无异常值
5	1.395	1.333	1.419	1.356	1.369	1.392	1.372	1.419	1.378	1.39	1.324	1.377	0.0309	2.24	1.718	1.361	无异常值
6	1.428	1.448	1.438	1.439	1.435	1.421	1.443	1.434	1.438	1.434	1.425	1.435	0.0078	0.55	1.764	1.683	无异常值
7	1.398	1.426	1.456	1.402	1.378	1.477	1.425	1.475	1.412	1.387	1.457	1.427	0.0350	2.45	1.390	1.440	无异常值
8	1.398	1.387	1.379	1.388	1.405	1.379	1.411	1.361	1.359	1.361	1.357	1.380	0.0193	1.40	1.217	1.585	无异常值
9	1.358	1.41	1.373	1.433	1.362	1.428	1.367	1.325	1.457	1.386	1.451	1.395	0.0429	3.08	1.641	1.433	无异常值
10	1.385	1.395	1.375	1.366	1.348	1.402	1.406	1.389	1.395	1.391	1.388	1.385	0.0168	1.21	2.231	1.224	无异常值
11	1.39	1.371	1.372	1.388	1.405	1.395	1.392	1.398	1.393	1.393	1.38	1.389	0.0105	0.76	1.692	1.536	无异常值
室间平均	1.415	1.381	1.414	1.425	1.377	1.435	1.427	1.380	1.395	1.385	1.389	1.402	0.0213	1.52	1.176	1.536	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2438$ 柯克伦检验结论: 实验室 1 为歧离值																

表 B.2.1.4 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	0.731	0.716	0.683	0.726	0.736	0.694	0.689	0.713	0.711	0.678	0.717	0.709	0.0197	2.79	1.548	1.391	无异常值
2	0.715	0.722	0.705	0.716	0.691	0.682	0.722	0.726	0.693	0.702	0.707	0.707	0.0144	2.03	1.767	1.298	无异常值
3	0.718	0.709	0.724	0.71	0.703	0.711	0.721	0.716	0.706	0.713	0.709	0.713	0.0064	0.90	1.515	1.756	无异常值
4	0.732	0.717	0.691	0.725	0.724	0.699	0.692	0.705	0.708	0.693	0.706	0.708	0.0144	2.03	1.208	1.645	无异常值
5	0.677	0.697	0.718	0.666	0.696	0.691	0.685	0.693	0.692	0.673	0.704	0.690	0.0146	2.12	1.654	1.903	无异常值
6	0.694	0.696	0.693	0.69	0.693	0.683	0.685	0.684	0.677	0.685	0.687	0.688	0.0058	0.84	1.885	1.398	无异常值
7	0.701	0.671	0.721	0.751	0.736	0.698	0.705	0.711	0.715	0.695	0.704	0.710	0.0213	3.00	1.823	1.934	无异常值
8	0.712	0.698	0.681	0.671	0.665	0.679	0.691	0.672	0.681	0.676	0.72	0.686	0.0175	2.55	1.200	1.943	无异常值
9	0.765	0.748	0.684	0.687	0.745	0.759	0.692	0.715	0.722	0.731	0.734	0.726	0.0285	3.93	1.461	1.381	无异常值
10	0.692	0.698	0.685	0.688	0.715	0.702	0.716	0.721	0.699	0.685	0.697	0.700	0.0126	1.81	1.172	1.676	无异常值
11	0.735	0.749	0.734	0.73	0.736	0.729	0.735	0.732	0.73	0.724	0.731	0.733	0.0063	0.86	1.463	2.521	歧离 (X_{max})

室间平均	0.709	0.707	0.713	0.708	0.690	0.688	0.710	0.686	0.726	0.700	0.733	0.706	0.0149	2.11	1.366	1.806	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2838$ 柯克伦检验结论: 实验室 9 的数据组离群 (高度异常)																

表 B.2.2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 6	水平 7	水平 8	水平 9
总平均值	4.929	2.482	1.402	0.706
T1	596.442	300.311	169.653	85.47
T2	2940.814536	745.522789	237.919671	60.397348
T3	121	121	121	121
T4	1331	1331	1331	1331
T5	0.6447942	0.3547758	0.0948374	0.0286121
P	11	11	11	11
S_v^2	0.005861765	0.003225235	0.000862158	0.00026011
S_L^2	0.00664213	0.001326688	0.000382913	0.000198608
S_E^2	0.012503896	0.004551922	0.001245071	0.000458718
S_v	0.076562167	0.056791148	0.02936253	0.016127926
S_E	0.11182082	0.067467935	0.035285565	0.021417707
r	0.215	0.160	0.083	0.046
R	0.314	0.189	0.099	0.060

B.3 三氧化钨各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表 B.3.1.1 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	0.433	0.435	0.436	0.453	0.454	0.455	0.457	0.455	0.444	0.439	0.435	0.445	0.0098	2.19	1.240	1.221	无异常值
2	0.435	0.446	0.437	0.435	0.454	0.429	0.447	0.445	0.44	0.451	0.437	0.441	0.0077	1.74	1.618	1.630	无异常值
3	0.448	0.442	0.437	0.44	0.439	0.444	0.451	0.446	0.423	0.438	0.453	0.442	0.0082	1.86	2.305	1.352	无异常值
4	0.44	0.438	0.437	0.454	0.453	0.455	0.436	0.454	0.441	0.446	0.432	0.444	0.0085	1.92	1.432	1.272	无异常值
5	0.387	0.377	0.379	0.393	0.393	0.392	0.372	0.379	0.378	0.382	0.391	0.384	0.0075	1.96	1.582	1.207	无异常值
6	0.433	0.427	0.432	0.434	0.43	0.434	0.443	0.428	0.424	0.422	0.437	0.431	0.0060	1.39	1.549	1.959	无异常值
7	0.449	0.439	0.443	0.444	0.455	0.465	0.445	0.465	0.432	0.448	0.451	0.449	0.0101	2.25	1.658	1.613	无异常值
8	0.45	0.447	0.438	0.431	0.456	0.468	0.432	0.429	0.438	0.426	0.421	0.440	0.0142	3.23	1.312	1.996	无异常值
9	0.454	0.437	0.442	0.435	0.429	0.431	0.446	0.433	0.437	0.463	0.453	0.442	0.0109	2.47	1.174	1.940	无异常值
10	0.456	0.445	0.462	0.442	0.455	0.439	0.468	0.452	0.465	0.45	0.433	0.452	0.0111	2.46	1.672	1.483	无异常值
11	0.439	0.442	0.452	0.446	0.454	0.459	0.456	0.431	0.439	0.458	0.445	0.447	0.0091	2.04	1.793	1.275	无异常值

室间平均	0.445	0.441	0.442	0.444	0.384	0.431	0.449	0.440	0.442	0.452	0.447	0.438	0.0187	4.27	2.890	0.730	离群(Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1987$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B. 3.1.2 各实验室水平 10 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	1.135	1.091	1.111	1.06	1.111	1.121	1.102	1.127	1.131	1.097	1.15	1.112	0.0247	2.22	2.118	1.523	无异常值
2	1.129	1.096	1.125	1.113	1.1	1.071	1.14	1.096	1.105	1.146	1.129	1.114	0.0225	2.02	1.898	1.441	无异常值
3	1.078	1.097	1.093	1.112	1.104	1.121	1.092	1.099	1.105	1.08	1.11	1.099	0.0131	1.20	1.612	1.661	无异常值
4	1.127	1.099	1.112	1.095	1.113	1.126	1.1021	1.125	1.13	1.098	1.154	1.116	0.0179	1.61	1.198	2.094	无异常值
5	1.006	0.989	0.976	0.973	0.984	1	0.987	1.013	1.005	0.982	0.97	0.990	0.0145	1.47	1.348	1.617	无异常值
6	1.122	1.109	1.117	1.12	1.116	1.105	1.094	1.095	1.088	1.086	1.088	1.104	0.0139	1.26	1.268	1.320	无异常值
7	1.089	1.152	1.114	1.087	1.117	1.125	1.098	1.154	1.147	1.178	1.156	1.129	0.0305	2.70	1.370	1.611	无异常值
8	1.027	1.098	1.109	1.102	1.098	1.122	1.101	1.089	1.076	1.208	1.101	1.103	0.0426	3.87	1.778	2.467	歧离(Xmax)
9	1.131	1.1	1.181	1.145	1.116	1.081	1.137	1.087	1.135	1.142	1.133	1.126	0.0287	2.55	1.574	1.910	无异常值
10	1.125	1.145	1.163	1.116	1.104	1.126	1.115	1.128	1.115	1.13	1.109	1.125	0.0169	1.50	1.248	2.243	无异常值
11	1.103	1.185	1.153	1.128	1.187	1.161	1.108	1.113	1.122	1.107	1.1	1.133	0.0326	2.88	1.023	1.644	无异常值
室间平均	1.112	1.114	1.099	1.116	0.990	1.104	1.129	1.103	1.126	1.125	1.133	1.105	0.0398	3.60	2.891	0.721	离群(Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2621$ 柯克伦检验结论: 实验室 8 的数据组离群 (高度异常)																

表 B. 3.1.3 各实验室水平 11 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	2.079	2.108	2.059	1.974	2.052	2.124	2.044	2.086	2.004	2.066	1.93	2.048	0.0580	2.83	2.033	1.314	无异常值
2	2.11	2.118	2.122	2.163	2.061	2.156	2.043	2.014	2.062	1.967	2.077	2.081	0.0600	2.88	1.904	1.365	无异常值
3	1.986	1.987	1.996	2.062	2.105	1.991	2.048	2.005	1.988	1.986	2.013	2.015	0.0395	1.96	0.738	2.272	无异常值
4	2.08	2.047	2.059	1.985	2.056	2.124	2.042	2.088	2.013	2.059	1.998	2.050	0.0405	1.97	1.608	1.826	无异常值
5	1.954	1.937	1.923	1.919	1.974	1.951	1.928	1.919	1.974	1.963	1.871	1.938	0.0303	1.56	2.197	1.203	无异常值
6	2.126	2.132	2.136	2.128	2.14	2.138	2.09	2.095	2.11	2.107	2.096	2.118	0.0188	0.89	1.486	1.168	无异常值
7	2.088	2.124	2.027	2.054	2.114	2.125	2.035	2.145	2.103	2.067	2.002	2.080	0.0466	2.24	1.682	1.388	无异常值
8	2.021	2.019	2.009	2.102	2	1.981	1.972	1.951	1.961	1.982	2.018	2.001	0.0412	2.06	1.224	2.440	歧离(Xmax)
9	2.137	2.041	2.087	2.101	1.991	2.126	2.149	2.13	1.965	2.114	2.046	2.081	0.0617	2.97	1.874	1.108	无异常值
10	2.011	2.054	2.065	2.099	1.998	1.99	2.016	2.006	2.007	2.036	2.16	2.040	0.0516	2.53	0.972	2.321	无异常值
11	2.005	2.056	2.017	2.047	2.026	2.024	2.1	2.166	2.14	2.069	2.095	2.068	0.0523	2.53	1.198	1.878	无异常值
室间平均	2.048	2.081	2.015	2.050	1.938	2.118	2.080	2.001	2.081	2.040	2.068	2.047	0.0490	2.39	2.240	1.443	无异常值
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.1554$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B. 3.1.4 各实验室水平 12 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	5.101	5.029	4.918	5.073	4.873	4.896	4.965	4.951	4.91	4.92	5.036	4.970	0.0773	1.55	1.258	1.693	无异常值
2	5.027	4.984	5.073	5.019	5.009	4.941	5.013	4.883	5.064	4.984	4.995	4.999	0.0534	1.07	2.179	1.382	无异常值
3	4.923	4.902	4.897	4.966	4.928	4.953	4.981	4.903	4.928	4.893	4.887	4.924	0.0314	0.64	1.169	1.823	无异常值
4	5.093	5.029	4.942	5.06	4.974	4.906	4.965	4.941	4.912	4.918	5.037	4.980	0.0648	1.30	1.138	1.748	无异常值
5	4.466	4.433	4.547	4.623	4.409	4.503	4.393	4.465	4.415	4.433	4.558	4.477	0.0729	1.63	1.150	2.006	无异常值
6	5.069	5.083	5.067	5.068	5.016	5.065	5.007	5.149	5.058	4.944	5.032	5.051	0.0517	1.02	2.065	1.901	无异常值

7	5.098	5.056	4.956	5.068	4.987	5.023	5.036	5.087	4.978	4.968	5.014	5.025	0.0489	0.97	1.404	1.501	无异常值
8	4.897	4.912	4.908	4.871	4.772	4.821	4.791	4.689	4.867	4.891	4.9	4.847	0.0711	1.47	2.224	0.912	无异常值
9	4.866	4.893	4.794	4.997	4.718	5.024	4.809	4.954	5.021	5.008	4.962	4.913	0.1048	2.13	1.864	1.057	无异常值
10	5.016	4.958	5.098	5.146	4.956	4.899	5.102	5.022	4.986	5.006	5.036	5.020	0.0727	1.45	1.670	1.726	无异常值
11	4.841	4.832	4.82	4.806	4.875	4.977	4.919	4.993	4.997	4.975	4.953	4.908	0.0749	1.53	1.362	1.189	无异常值
室间平均	4.970	4.999	4.924	4.980	4.477	5.051	5.025	4.847	4.913	5.020	4.908	4.919	0.1589	3.23	2.786	0.826	离群(Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.214$ 柯克伦检验结论: 无异常值																

表 B.3.1.5 各实验室水平 13 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	9.732	9.905	9.475	9.523	9.872	9.581	9.715	9.779	9.625	9.574	9.567	9.668	0.1425	1.47	1.354	1.663	无异常值
2	9.738	10.037	9.686	9.821	9.804	9.829	9.786	9.795	9.8	10.004	9.763	9.824	0.1055	1.07	1.308	2.021	无异常值
3	9.608	9.582	9.687	9.696	9.679	9.587	9.618	9.635	9.597	9.606	9.537	9.621	0.0492	0.51	1.708	1.521	无异常值
4	9.733	9.902	9.475	9.626	9.874	9.585	9.713	9.768	9.629	9.608	9.567	9.680	0.1316	1.36	1.558	1.687	无异常值
5	9.224	8.888	8.745	9.025	9.392	9.192	9.368	9.113	9.038	8.93	8.794	9.064	0.2168	2.39	1.473	1.511	无异常值
6	9.963	9.977	9.953	9.964	10.04	9.855	10.07	9.837	10.13	10.138	9.986	9.992	0.0974	0.98	1.592	1.497	无异常值
7	9.94	9.824	9.93	9.765	9.662	9.602	9.654	9.825	9.752	9.855	9.687	9.772	0.1132	1.16	1.505	1.481	无异常值
8	9.467	9.589	9.592	9.587	9.567	9.499	9.487	9.568	9.611	9.42	9.511	9.536	0.0623	0.65	1.866	1.202	无异常值
9	9.417	9.56	9.615	9.475	9.596	9.881	9.89	9.762	9.582	9.469	9.683	9.630	0.1596	1.66	1.335	1.629	无异常值
10	9.785	9.745	9.675	9.685	9.465	9.782	9.714	9.622	9.766	9.701	9.567	9.682	0.0985	1.02	2.208	1.041	无异常值
11	9.931	9.985	9.607	9.849	9.517	9.738	9.659	9.505	9.559	9.724	9.711	9.708	0.1612	1.66	1.257	1.720	无异常值
室间平均	9.668	9.824	9.621	9.680	9.064	9.992	9.772	9.536	9.630	9.682	9.708	9.653	0.2291	2.37	2.567	1.482	离群(Xmin)
柯克伦检验:	当实验室数 $p=11$, $n=11$ 临界值 $C(0.01)=0.2497$ 临界 $C(0.05)=0.2173$ 统计量 $C=0.2534$ 柯克伦检验结论: 实验室 5 的数据组离群 (高度异常)																

表 B.3.2 重复性限 r 与再现性限 R 的计算

	水平 9	水平 10	水平 11	水平 12	水平 13
总平均值	0.443	1.116	2.047	4.964	9.711
T1	48.763	121.608	247.72	546.007	1068.243
T2	21.619895	135.689974	507.413984	2710.6216	10375.6166
T3	110	109	121	110	110
T4	1210	1189	1331	1210	1210
T5	0.009593	0.05502956	0.2450977	0.460095	1.3851784
P	10	10	11	10	10
S_p^2	9.593E-05	0.00055585	0.00222816	0.00460095	0.01385178
S_k^2	2.418E-05	0.00010814	0.00219366	0.0036893	0.01478476
S_g^2	0.0001201	0.00066399	0.00442182	0.00829025	0.02863654

S_{ϵ}	0.0097944	0.02357656	0.0472034	0.0678303	0.1176936
S_{ϵ^2}	0.0109594	0.02576804	0.06649676	0.0910508	0.16922335
r	0.028	0.067	0.133	0.190	0.330
R	0.031	0.073	0.187	0.255	0.474