

CSTM 团体标准《熔盐氯化渣 钛、钪、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制说明

(立项阶段 征求意见阶段 审查阶段 报批阶段)

1、目的和意义

我国钒钛磁铁矿资源储量丰富，常共（伴）生有钪、锆、钴、铬等稀贵金属元素，具有巨大的资源利用价值，然而钪、镓、锆等稀贵元素的含量水平较低（0.000X~0.00X%），难以被直接回收利用。熔盐氯化渣是以钒钛磁铁矿为基础原料，采用熔盐氯化法制备海绵钛、钛白粉等钛基产品的过程中产生的废渣，其富集有较高含量的钛、钪、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠、氯等元素，具有较高的经济回收利用价值，是深化钒钛资源综合利用的重要新突破点。相关企业正在积极开发熔盐氯化盐渣资源化处理利用技术，目前已经能够充分有效地回收利用其中的钠、氯、镁、锰、铁等资源，同时钛、钪、锆、铬、钴等资源化利用技术也正研发之中。

为促进熔盐氯化盐渣资源化利用技术的开发应用以及市场贸易，填补目前熔盐氯化渣中钛、钪、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠等元素分析方法和检测标准的技术空白，有必要制订适用于测定熔盐氯化渣中钛、钪、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠含量的检测分析标准，为规范熔盐氯化盐渣资源的国内外贸易、指导企业生产以及产品质量监督检验提供检测技术标准支撑，有效促进钒钛磁铁矿资源综合利用水平的不断提升。

目前，国内外尚无专门针对熔盐氯化渣中钛、钪、镓、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠等多元素同时测定的分析方法和检测标准。企业多采用自建方法或参照其他冶金渣检测标准、矿石检测标准，如：电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁矿石中铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛（GB/T 6730.63-2024）、EDTA 光度滴定法测定铁矿石中全铁（GB/T 6730.73-2024）、三氯化钛还原后滴定法测铁矿石中全铁（GB/T 6730.5-2022）、火焰原子吸收光谱法测定铁矿石中钴（GB/T 6730.52-2018）、火焰原子吸收光谱法测铁矿石中钠（GB/T 6730.75-2017）、钛渣化学分析方法（YS/T1046-2015）等。由钒钛磁铁矿熔炼的高钛渣经熔盐氯化法工艺提取钛后所产生的熔盐氯化废渣，其基体共存组分复杂含量波动较大，

与通常的矿石或冶金渣等现有样品存在较大差异，因此现有类似分析方法在样品消解、检测元素及其范围、干扰影响及其消除等诸多方面均无法满足熔盐氯化渣中元素含量测定的需要，且各企业方法的不统一不规范导致数据可比性差，影响市场贸易和监管。

近年来 ICP-AES 分析技术发展迅速，已逐渐成为测定废水、土壤、钛矿及氧化烟尘等样品中钪、钛的主流分析方法。因此，有必要具体针对熔盐氯化化的元素赋存特点及其检验需求，专门制订适宜于测定熔盐氯化渣中钛、钪、镓、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠含量的检测分析团体标准。

2、预期的社会效益和经济效益

a) 本文件的实施带来经济效益和社会效益以及生态效益：本文件不能带来直接的经济效益，但是可助力经济提升。按照年处理10万吨熔盐氯化渣，新增产值数8亿元（钪、锆、钴等金属回收），可促进就业，形成检测-回收-高值化利用的完整产业链。减少废渣堆存占地，减排CO₂。

b) 产品质量提高方面：元素检测精度提升：通过统一、规范的检测方法，确保熔盐氯化渣中钛、钪、锆、钴等关键元素含量数据的准确性与可比性，避免因检测误差导致的资源错配或低值利用，提高终端产品（如高纯钛、钪化合物、锆金属等）的纯度与稳定性。

c) 标准化质量分级：依据检测数据建立渣料品质分级体系，推动高品位渣料用于高端应用（如航空航天钛合金、半导体钪靶材），低品位渣料定向用于建材或土壤改良，实现资源梯级利用。

d) 生产成本降低方面：减少重复检测与贸易纠纷：统一标准消除企业间方法差异，降低因数据争议产生的复检、仲裁成本。工艺优化依据明确，精准检测数据指导选择性提取工艺设计（如钪的酸浸-萃取联合工艺），减少无效处理环节，降低试剂消耗与能耗。废渣堆存费用缩减，资源化率提升使废渣处置量下降，减少企业堆场建设与维护费用。

e) 市场规模扩大方面：贸易透明度增强，标准化检测数据支撑现货交易与长期协议定价，吸引国内外买家参与（如钪、锆进口依赖国家），预计市场规模扩大；高值化产品出口增长：钪、锆等战略金属国际市场需求旺盛（钪价约3-5万元/公斤），标准实施后我国可出口高纯度钪氧化物、锆化合物，抢占全球供应链

关键节点;产业链延伸:推动熔盐氯化渣从“废弃物”转为“期货商品”,衍生渣料交易平台、第三方检测服务等新业态。

f) 生产技术改进方面:工艺协同创新,检测标准明确元素赋存形态(如钒以类质同象替代钛存在于金红石相),驱动研发靶向解离技术(如氯化-还原联合焙烧);标准方法可扩展应用于钒钛磁铁矿冶炼渣、钛白粉废酸渣等同类固废,形成成套技术体系。

g) 节能环保:减少三废排放,高回收率工艺减少废酸(钒提取后残余盐酸)、废渣及含氯废气排放,缓解区域环境压力;能源梯级利用:富铁渣料经磁选后用于炼钢,回收余热用于氯化渣干燥工序,降低外购能源需求;

h) 绿色低碳:助力“双碳”目标,通过替代钒、锆等金属的初级开采,减少生态破坏(如钛矿开采每公顷碳汇损失约 200 吨 CO₂ 当量),推动钒钛产业从“线性经济”转向“循环经济”。

3、工作简况

(1) 经中国材料与试验标准化委员会(以下简称:CSTM 标准委员会)钒钛综合利用标准化领域委员会审查,CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《熔盐氯化渣 钒、钒、镓、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠 电感耦合等离子体原子发射光谱法》立项,标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会(CSTM/FC20),标准(中文版)立项编号为 CSTM LX 2000 01004—2022,标准(英文版)立项编号为 CSTM LX 2000 01004—2022 E。

(2) 本标准由攀钢集团研究院有限公司牵头,成都综合所、中信锦州金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、西昌钢钒检测计量部、成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司、四川攀研检测技术有限公司等参与了标准制定的相关组织、协调和实验工作,标准起草信息表见表 A.1。

表3-1 标准起草信息表

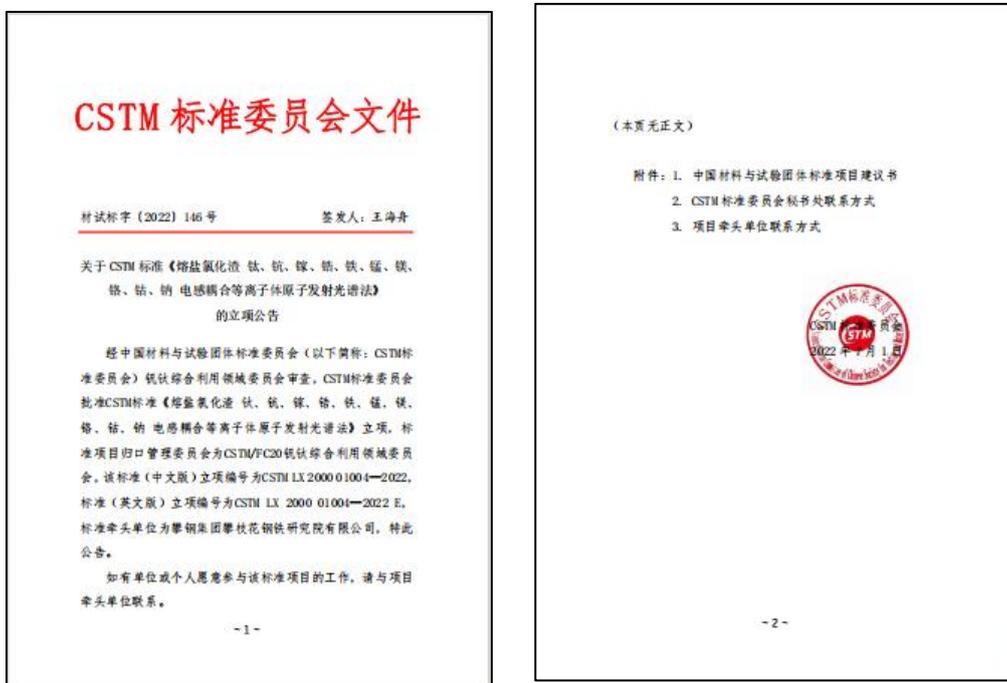
单位	人员	任务分工
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	成勇	标准编制工作计划的制定及试验方案策划、试验条件优化及验证试验完成
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	麻安菊	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	刘力维	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	袁金红	

攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	何其平	标准精密度试验协作
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	陶俊宏	
攀钢集团西昌钢钒有限公司	陈德	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	魏芳	
攀钢集团西昌钢钒有限公司	马婕	
鞍钢集团北京研究院有限公司	王莹	
中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	古行乾	
攀钢集团攀枝花钢钒有限公司	羊绍松	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	田媛	标准预审稿及编制说明的审查
中国地质科学院矿产综合利用研究所	易建春	
中国地质科学院矿产综合利用研究所	赵朝辉	

(3) 制订标准的主要过程:

a) 立项阶段:

2022年7月, 接到标准修定的计划通知, 成立标准制定起草工作组;



2022年7月~2023年6月, 起草组开展文献调研、行业发展趋势分析、样品采集、试验方法研究、数据分析等工作, 确定标准相关样品的消解技术、元素检测范围以及最优分析测试条件等, 完成了标准草案的编写工作;

2024年1~12月，完成了标准征求意见稿的编写，准备精密度试验样品；

2025年1~6月，邀请攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司分析测试中心、成都综合所、中信锦州金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、攀钢集团西昌钢钒有限公司、成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司、四川攀研检测技术有限公司等7家具有较高分析水平和丰富经验的实验室参加精密度协作试验。

2025年6~7月，完成精密度数据的统计，并根据协作单位等返回的意见确定标准征求意见稿的内容，形成征求意见稿，完成编制说明的撰写。

b) 征求意见阶段：

2025年7~8月：将标准征求意见稿和编制说明发送到CSTM/FC20秘书处审核发布后面向社会广泛征求意见，同时向XXX个单位和个人定向征求意见，到截止日期，完成复函的个人或单位数XXX个，复函且有建议或意见的个人或单位数XXX个，共收到反馈意见XXX条，通过分类、归纳、整理和逐条讨论分析，确认采纳或不采纳的处理意见及处理依据，工作组采纳XXX条，部分采纳XXX条，不采纳XXXX条，并根据意见对标准征求意见稿进行了补充、修改，于2025年XX月完成标准送审稿，提交CSTM/FC20秘书处。

c) 审查阶段：

2025年9月，标准起草小组对收集到的意见进行进一步的处理，并形成标准送审稿，计划召开标准评审会。

d) 报批阶段：

2025年X月，将标准文稿进一步的修改和完善后，进行标准报批。

4、标准编制的原则

本标准的制定遵循标准化对象、文件使用者以及目的导向原则，在标准要求与技术性能指标的設置上，结合企业生产实际和用户需求，充分考虑标准的可操作性及前瞻性，符合产业发展和市场需求原则。

依据中华人民共和国国家标准GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T6397.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）—第1部分：总则与定义》、GB/T6397.2-2004《测量方法与结果的准确度

(正确度与精密度) —第 2 部分: 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》进行本标准的制定工作。

5、标准主要技术内容和依据

本标准规定了熔盐氯化渣中钛、钪、镓、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠含量测定的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试验方法和材料要求、仪器、取制样、分析步骤以及结果计算等内容, 主要技术要素及参数: 采用氢氟酸、硝酸和硫酸消解熔盐氯化渣样品, 加热分解硫酸驱尽残余氢氟酸, 试液采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定熔盐氯化渣中钛、钪、镓、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠的含量, 检测范围: 0.001%~0.50%钪、镓、锆、铬、钴, 0.10%~5.00%钛、锰, 0.10%~10.00%铁、钠、镁。

本标准的精密度试验是 2025 年 1-5 月由 7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣样品进行测定, 每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次, 即在同一实验室, 由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法(标准草案), 在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试, 按要求每个结果给出 4 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004 (ISO 5725—2:1994) 《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》推荐的统计方法进行。参加实验室名称列于表 4-1。

表4-1 参加精密度试验的实验室

1	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司分析测试中心
2	四川攀研检测有限公司
3	成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司表征中心
4	成都综合所
5	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司
6	中信锦州金属股份有限公司
7	攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部

5.1 元素 Ti 的精密度统计结果

5.1.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐渣中 Ti 的检测结果列于表 5.1.1，单位为质量百分数（%）。实验室 6 水平 6 的测定结果显著高于其他实验室，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.1.1 元素 Ti 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	1.0540	0.3291	0.2923	2.3250	3.3250	5.2300
	1.0397	0.3350	0.2852	2.3350	3.3180	5.1460
	1.0020	0.3307	0.2896	2.3180	3.3530	5.2140
2	1.1130	0.3550	0.3183	2.3240	3.3170	5.1160
	1.1270	0.3660	0.3131	2.3560	3.2590	4.9040
	1.1410	0.3539	0.3011	2.3410	3.3430	5.0090
3	1.0290	0.3437	0.3383	2.3160	3.4220	5.0350
	1.0630	0.3458	0.3480	2.2530	3.4750	4.9813
	1.0320	0.3536	0.3263	2.2900	3.4580	4.9720
4	1.1950	0.4244	0.3630	2.3162	3.3250	5.0545
	1.1840	0.4366	0.3662	2.3375	3.3235	5.0857
	1.2000	0.4383	0.3651	2.3587	3.3315	5.0854
5	1.1840	0.3380	0.2990	2.3260	3.3380	5.1680
	1.1670	0.3260	0.3100	2.2960	3.3430	5.1930
	1.2020	0.3400	0.3050	2.2910	3.3620	5.1760
6	1.2100	0.4700	0.3500	2.4300	3.4900	5.4500
	1.1900	0.4800	0.3500	2.4200	3.5000	5.5700
	1.2000	0.4700	0.3500	2.4600	3.4600	5.4900
7	1.0870	0.3672	0.2954	2.3740	3.2490	5.0790
	1.0860	0.3702	0.2930	2.3570	3.2350	5.0490
	1.0480	0.3613	0.2976	2.3620	3.3870	5.0410

5.1.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.1.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.1.2 和表 5.1.3。

表 5.1.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	1.0319	0.3316	0.2890	2.3260	3.3320	5.1967
2	1.1270	0.3583	0.3108	2.3403	3.3063	5.0097
3	1.0413	0.3477	0.3375	2.2863	3.4517	4.9961
4	1.1930	0.4331*	0.3648	2.3375	3.3516	5.0752
5	1.1843	0.3347	0.3047	2.3043	3.3477	5.1790
6	1.2000	0.4733*	0.3500	2.4367	3.4833	5.5033**
7	1.0737	0.3662	0.2953	2.3643	3.2903	5.0563

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.1.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0269	3	0.0031	3	0.0036	3	0.0085	3	0.0185	3	0.0446	3
2	0.0140	3	0.0067	3	0.0088	3	0.0160	3	0.0430	3	0.106**	3
3	0.0188	3	0.0052	3	0.0109*	3	0.0317	3	0.0271	3	0.0340	3
4	0.0082	3	0.0076	3	0.0016	3	0.0213	3	0.0418	3	0.0179	3
5	0.0175	3	0.0076	3	0.0055	3	0.0189	3	0.0127	3	0.0128	3
6	0.0100	3	0.0058	3	0.0000	3	0.0208	3	0.0208	3	0.0611	3
7	0.0222	3	0.0045	3	0.0023	3	0.0087	3	0.084**	3	0.0200	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.1.3 一致性与离群性的检查

在图5.1.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室6水平4和水平6的测定结果离群；在曼德尔k检验中，实验室3水平3测定结果离群。

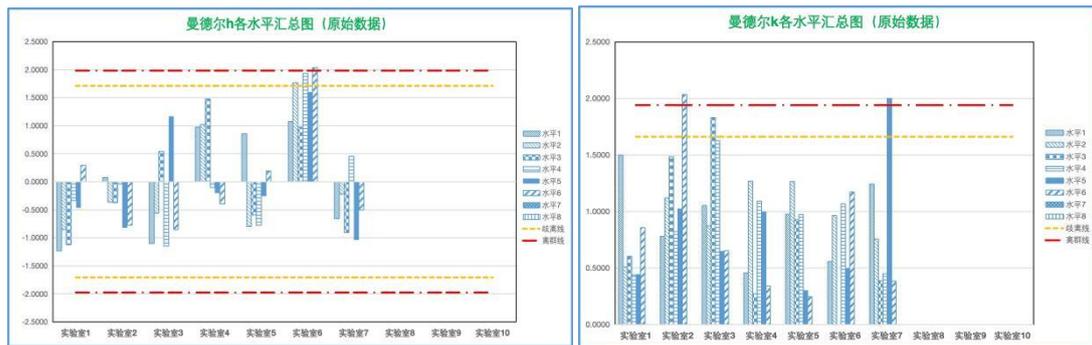


图5.1.1 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量h与k图

在表 5.1.4-表 5.1.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。

表 5.1.4 科克伦检验

水平 j	实验室数 p	平均组内数 n_0	科克伦最大值 实验室序号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	1	0.561	0.664	0.3222	合格	1
2	7	3	4	0.561	0.664	0.2300	合格	4
3	7	3	3	0.561	0.664	0.4783	合格	3
4	7	3	3	0.561	0.664	0.3781	合格	3
5	7	3	7	0.561	0.664	0.5727	歧离	7
6	7	3	2	0.561	0.664	0.5914	歧离	2

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.1.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室数 p	单个低值	单个高值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	1.2284	1.0735	2.020	2.139	合格	1	合格	6
2	7	0.8539	1.7630	2.020	2.139	合格	1	合格	6
3	7	1.1243	1.4792	2.020	2.139	合格	1	合格	4
4	7	1.1463	1.9377	2.020	2.139	合格	3	合格	6
5	7	1.0364	1.6026	2.020	2.139	合格	7	合格	6
6	7	0.8480	2.0372	2.020	2.139	合格	3	歧离	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.1.6 格拉布斯双值检验

水平j	实验室数p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室		两个高值 检验结论	所在实 验室	
1	7	0.3665	0.5084	0.0708	0.0308	合格	1	3	合格	6	4
2	7	0.6816	0.0503	0.0708	0.0308	合格	1	5	歧离	6	4
3	7	0.5143	0.2778	0.0708	0.0308	合格	1	7	合格	4	6
4	7	0.5570	0.1493	0.0708	0.0308	合格	3	5	合格	6	7
5	7	0.5950	0.0878	0.0708	0.0308	合格	7	2	合格	6	3
6	7	0.6938	0.1131	0.0708	0.0308	合格	3	2	合格	6	1

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

5.1.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（r）、再现性（R）、重复性标准差（Sr）、再现性标准差（SR）与水平测试总平均值（m）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad r = 0.00742 + 0.02894m \quad (1)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.09998 + 0.05616m \quad (2)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad S_r = 0.00262 + 0.01023m \quad (3)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.03535 + 0.01986m \quad (4)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.1.7，Ti 测定的重现性和再现性指标皆不太理想，分析原因，重复性不理想是因为熔盐渣本身难以完全消解，且含 Ti 元素容易水解，造成结果精度稍差，再现性不太理想可能是因为熔盐氯化渣本身容易吸潮变质导致不同时间、不同实验室之间测定结果的差别，此外，不同检测仪器的灵敏度不同，从而造成不同实验室间再现性测定结果存在一定差异，建议后续 Ti 的检测数据精度只保存小数点后两位，即 0.XX 或 X.XX

表 5.1.7 统计结果总揽表（剔除离群值）

水平	参加实 验室数	平均组内 测定数	平均值 m	标准偏 差 S	相对标准 偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检 验
1	7	3	1.1216	0.0709	6.32%	0.0506	0.2106	合格	合格	合格	合格	合格
2	7	3	0.3778	0.0516	13.66%	0.0169	0.1538	合格	合格	歧离	合格	合格
3	7	3	0.3217	0.0280	8.71%	0.0168	0.0834	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	2.3422	0.0490	2.09%	0.0550	0.1450	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	3.3661	0.0778	2.31%	0.1187	0.2284	合格	合格	合格	合格	歧离
6	7	3	5.1452	0.1724	3.35%	0.1474	0.5116	歧离	合格	合格	合格	歧离

5.2 元素 Sc 的精密度统计结果

5.2.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Sc 的检测结果列于表 5.2.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，实验室 5 水平 4 测定结果明显偏高，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.2.1 元素 Sc 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0077	0.0042	0.0014	0.0508	0.0997	0.3718
	0.0077	0.0042	0.0015	0.0507	0.1023	0.3674
	0.0078	0.0043	0.0015	0.0515	0.0984	0.3651
2	0.0085	0.0043	0.0015	0.0529	0.1005	0.3706
	0.0080	0.0044	0.0015	0.0524	0.1017	0.3686
	0.0077	0.0042	0.0015	0.0515	0.1051	0.3783
3	0.0081	0.0034	0.0015	0.0534	0.1039	0.3852
	0.0083	0.0034	0.0015	0.0530	0.1077	0.3800
	0.0082	0.0034	0.0015	0.0533	0.1027	0.3733
4	0.0079	0.0042	0.0019	0.0517	0.1005	0.3919
	0.0075	0.0041	0.0020	0.0514	0.1002	0.3895
	0.0081	0.0042	0.0020	0.0510	0.1021	0.3899
5	0.0079	0.0044	0.0022	0.0583	0.1047	0.4083
	0.0080	0.0045	0.0022	0.0588	0.1103	0.4102
	0.0081	0.0042	0.0022	0.0586	0.1035	0.4053
6	0.0077	0.0042	0.0020	0.0530	0.1000	0.3800
	0.0079	0.0042	0.0020	0.0530	0.1000	0.3900
	0.0079	0.0042	0.0020	0.0540	0.1000	0.3800
7	0.0086	0.0057	0.0027	0.0553	0.1063	0.4296
	0.0083	0.0058	0.0028	0.0551	0.1066	0.4164
	0.0085	0.0057	0.0027	0.0556	0.1049	0.4188

5.2.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.2.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.2.2 和表 5.2.3。

表 5.2.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0077	0.0042	0.0015	0.0510	0.1001	0.3681
2	0.0081	0.0043	0.0015	0.0523	0.1024	0.3725
3	0.0082	0.0034	0.0015	0.0532	0.1048	0.3795
4	0.0078	0.0042	0.0020	0.0514	0.1009	0.3904
5	0.0080	0.0044	0.0022	0.0586	0.1062	0.4079
6	0.0078	0.0042	0.0020	0.0533	0.1000	0.3833
7	0.0085*	0.0057**	0.0027*	0.0553*	0.1059*	0.4216*

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.2.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0001	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0004	3	0.0020	3	0.0034	3
2	0.0004*	3	0.0001	3	0.0000	3	0.0007	3	0.0024	3	0.0051	3
3	0.0001	3	0.0000	3	0.0000	3	0.0002	3	0.0026	3	0.0060	3
4	0.0003	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0003	3	0.0010	3	0.0013	3
5	0.0001	3	0.0002**	3	0.0000	3	0.0003	3	0.0036*	3	0.0025	3
6	0.0001	3	0.0000	3	0.0000	3	0.0006	3	0.0000	3	0.0058	3
7	0.0002	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0003	3	0.0009	3	0.0070	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.2.3 一致性与离群性的检查

在图5.2.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验和曼德尔k检验中，均未见有离群数据。

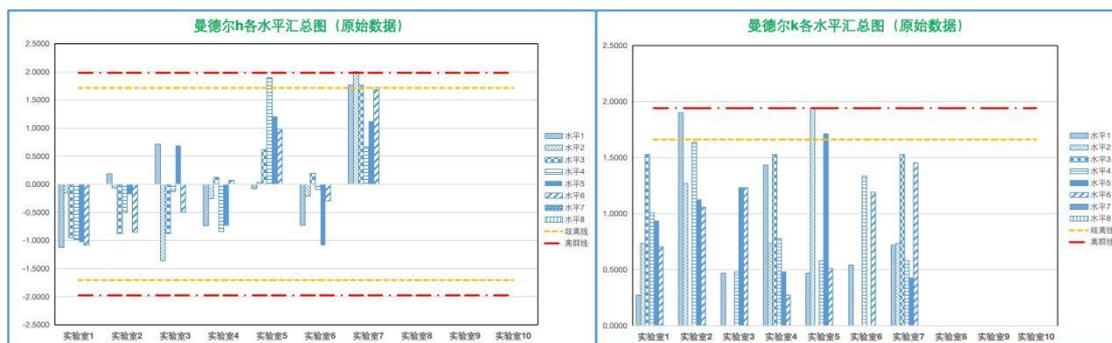


图5.2.1 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量h与k图

在表 5.2.4-表 5.2.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。

表 5.2.4 科克伦检验

水平 j	实验室数 p	平均组内数 n_0	科克伦最大值 实验室序号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	3	2	0.561	0.664	0.5162	合格	2	3
2	3	5	0.561	0.664	0.5385	合格	5	3
3	3	1	0.561	0.664	0.3333	合格	1	3
4	3	2	0.561	0.664	0.3842	合格	2	3
5	3	5	0.561	0.664	0.4183	合格	5	3
6	3	7	0.561	0.664	0.3014	合格	7	3

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.2.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室数 p	单个低值	单个高值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	1.1247	1.7637	2.020	2.139	合格	1	合格	7
2	7	1.3590	2.0041	2.020	2.139	合格	3	合格	7
3	7	0.9492	1.7657	2.020	2.139	合格	1	合格	7
4	7	0.9832	1.8957	2.020	2.139	合格	1	合格	5
5	7	1.0805	1.2096	2.020	2.139	合格	6	合格	5
6	7	1.0811	1.6787	2.020	2.139	合格	1	合格	7

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.2.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室数 p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室		两个高值 检验结论	所在实 验室	
1	7	0.5837	0.1923	0.0708	0.0308	合格	1	4	合格	7	3
2	7	0.5947	0.1919	0.0708	0.0308	合格	3	4	合格	7	5
3	7	0.2882	0.2256	0.0708	0.0308	合格	1	2	合格	7	5
4	7	0.6074	0.1086	0.0708	0.0308	合格	1	4	合格	5	7
5	7	0.4797	0.3646	0.0708	0.0308	合格	6	1	合格	5	7
6	7	0.5587	0.1378	0.0708	0.0308	合格	1	2	合格	7	5

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

5.2.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（ r ）、再现性（ R ）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（ m ）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.5026 + 0.8965 \lg m \quad (5)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.00101 + 0.10916m \quad (6)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -1.9542 + 0.8965 \lg m \quad (7)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.00036 + 0.03859m \quad (8)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.2.7，

表 5.2.7 统计结果总揽表

水平	参加实 验室数	平均组内 测定数	平均值 m	标准偏 差 S	相对标准 偏差 RSD	r	R	G_{\max} 检验	G_{\min} 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检 验
1	7	3	0.0080	0.0003	3.73%	0.0006	0.0009	合格	合格	合格	合格	合格
2	7	3	0.0043	0.0007	15.23%	0.0002	0.0020	合格	合格	合格	合格	合格
3	7	3	0.0019	0.0004	23.24%	0.0001	0.0013	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	0.0536	0.0025	4.70%	0.0012	0.0075	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	0.1029	0.0031	3.02%	0.0060	0.0091	合格	合格	合格	合格	合格
6	7	3	0.3891	0.0188	4.84%	0.0137	0.0560	合格	合格	合格	合格	合格

5.3 元素 Zr 的精密度统计结果

5.3.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Zr 的检测结果列于表 5.3.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，未见明显离群数据，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.3.1 元素 Zr 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0115	0.0057	0.0032	0.0535	0.1051	0.4000
	0.0116	0.0060	0.0029	0.0513	0.1045	0.4118
	0.0112	0.0058	0.0032	0.0522	0.1000	0.4030
2	0.0111	0.0059	0.0032	0.0521	0.1076	0.4023
	0.0111	0.0058	0.0032	0.0546	0.1073	0.4007
	0.0114	0.0060	0.0028	0.0518	0.1088	0.4026
3	0.0116	0.0063	0.0033	0.0546	0.1103	0.4159
	0.0114	0.0064	0.0031	0.0535	0.1049	0.4172
	0.0115	0.0065	0.0030	0.0531	0.1041	0.4135
4	0.0109	0.0058	0.0038	0.0518	0.1035	0.4031
	0.0113	0.0059	0.0039	0.0517	0.1037	0.4050
	0.0110	0.0057	0.0037	0.0516	0.1020	0.4070
5	0.0160	0.0073	0.0040	0.0550	0.1076	0.4163
	0.0165	0.0069	0.0041	0.0548	0.1083	0.4142
	0.0158	0.0068	0.0043	0.0544	0.1079	0.4202
6	0.0094	0.0056	0.0027	0.0540	0.1000	0.4100
	0.0094	0.0056	0.0028	0.0540	0.1000	0.4300
	0.0096	0.0056	0.0028	0.0560	0.1000	0.4100
7	0.0117	0.0062	0.0029	0.0486	0.1025	0.4085
	0.0120	0.0063	0.0028	0.0515	0.1051	0.4064
	0.0121	0.0062	0.0029	0.0515	0.1016	0.4112

5.3.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.3.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.3.2 和表 5.3.3。

表 5.3.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0114	0.0058	0.0031	0.0523	0.1032	0.4049
2	0.0112	0.0059	0.0031	0.0528	0.1079	0.4019
3	0.0115	0.0064	0.0031	0.0537	0.1064	0.4155
4	0.0111	0.0058	0.0038*	0.0517	0.1031	0.4050
5	0.0161**	0.0070	0.0041*	0.0547	0.1079	0.4169
6	0.0095	0.0056	0.0028	0.0547	0.1000	0.4167**
7	0.0119	0.0062	0.0029	0.0505	0.1031	0.4087

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.3.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0002	3	0.0002	3	0.0002	3	0.0011	3	0.0028	3	0.0061	3
2	0.0002	3	0.0001	3	0.0002	3	0.0015	3	0.0008	3	0.0010	3
3	0.0001	3	0.0001	3	0.0002	3	0.0008	3	0.0034*	3	0.0019	3
4	0.0002	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0009	3	0.0020	3
5	0.0004*	3	0.0003**	3	0.0002	3	0.0003	3	0.0004	3	0.0031	3
6	0.0001	3	0.0000	3	0.0001	3	0.0012	3	0.0000	3	0.0115**	3
7	0.0002	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0017	3	0.0018	3	0.0024	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.3.3 一致性与离群性的检查

在图5.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室5水平1结果离群；在曼德尔k检验中，实验室5水平2和实验室6水平6结果离群。

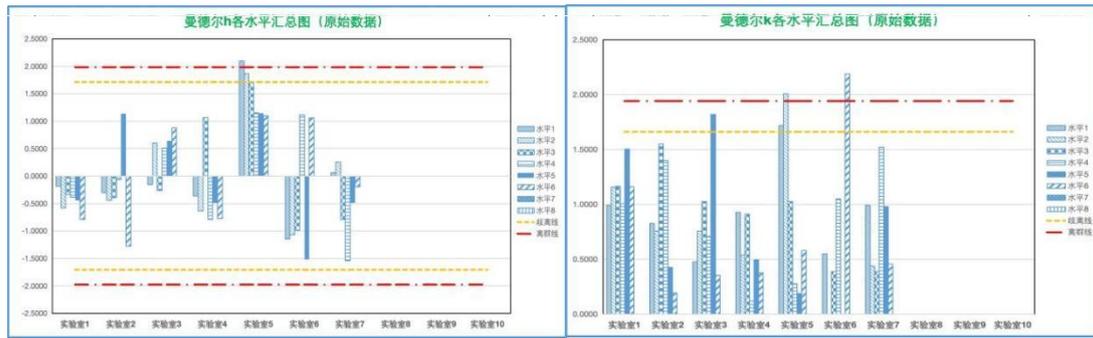


图 5.3.1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

表 5.3.4 科克伦检验

水平 j	实验室数 p	平均组内数 n_0	科克伦最大值 实验室序号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	5	0.561	0.664	0.4222	合格	5
2	7	3	5	0.561	0.664	0.5753	歧离	5
3	7	3	2	0.561	0.664	0.3441	合格	2
4	7	3	7	0.561	0.664	0.3323	合格	7
5	7	3	3	0.561	0.664	0.4730	合格	3
6	7	3	6	0.561	0.664	0.6850	离群	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 4.3.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室数 p	单个低值	单个高值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	1.1484	2.0965	2.020	2.139	合格	6	歧离	5
2	7	1.0702	1.8654	2.020	2.139	合格	6	合格	5
3	7	0.9893	1.7093	2.020	2.139	合格	6	合格	5
4	7	1.5419	1.1565	2.020	2.139	合格	7	合格	5
5	7	1.5157	1.1492	2.020	2.139	合格	6	合格	5
6	7	1.2752	1.0960	2.020	2.139	合格	2	合格	5

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.3.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室数 p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室		两个高值 检验结论	所在实 验室	
1	7	0.6815	0.1121	0.0708	0.0308	合格	6	4	合格	5	7
2	7	0.6439	0.1547	0.0708	0.0308	合格	6	4	合格	5	3
3	7	0.6266	0.0673	0.0708	0.0308	合格	6	7	歧离	5	4
4	7	0.3174	0.3986	0.0708	0.0308	合格	7	4	合格	5	6
5	7	0.4429	0.3897	0.0708	0.0308	合格	6	4	合格	5	2
6	7	0.4824	0.4570	0.0708	0.0308	合格	2	1	合格	5	6

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.3.4-表 5.3.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时对数据进行剔除，本次精密度统计试验将剔除实验室 6 水平 6 的数据（见表 5.3.7），重新计算得到的曼德尔 h 和 k 一致性统计结果见图 5.3.2。

表 5.3.7 精密度数据剔除结果

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0115	0.0057	0.0032	0.0535	0.1051	0.4000
	0.0116	0.0060	0.0029	0.0513	0.1045	0.4118
	0.0112	0.0058	0.0032	0.0522	0.1000	0.4030
2	0.0111	0.0059	0.0032	0.0521	0.1076	0.4023
	0.0111	0.0058	0.0032	0.0546	0.1073	0.4007
	0.0114	0.0060	0.0028	0.0518	0.1088	0.4026
3	0.0116	0.0063	0.0033	0.0546	0.1103	0.4159
	0.0114	0.0064	0.0031	0.0535	0.1049	0.4172
	0.0115	0.0065	0.0030	0.0531	0.1041	0.4135
4	0.0109	0.0058	0.0038	0.0518	0.1035	0.4031
	0.0113	0.0059	0.0039	0.0517	0.1037	0.4050
	0.0110	0.0057	0.0037	0.0516	0.1020	0.4070
5	0.0160	0.0073	0.0040	0.0550	0.1076	0.4163
	0.0165	0.0069	0.0041	0.0548	0.1083	0.4142
	0.0158	0.0068	0.0043	0.0544	0.1079	0.4202
6	0.0094	0.0056	0.0027	0.0540	0.1000	剔除
	0.0094	0.0056	0.0028	0.0540	0.1000	剔除
	0.0096	0.0056	0.0028	0.0560	0.1000	剔除
7	0.0117	0.0062	0.0029	0.0486	0.1025	0.4085
	0.0120	0.0063	0.0028	0.0515	0.1051	0.4064
	0.0121	0.0062	0.0029	0.0515	0.1016	0.4112

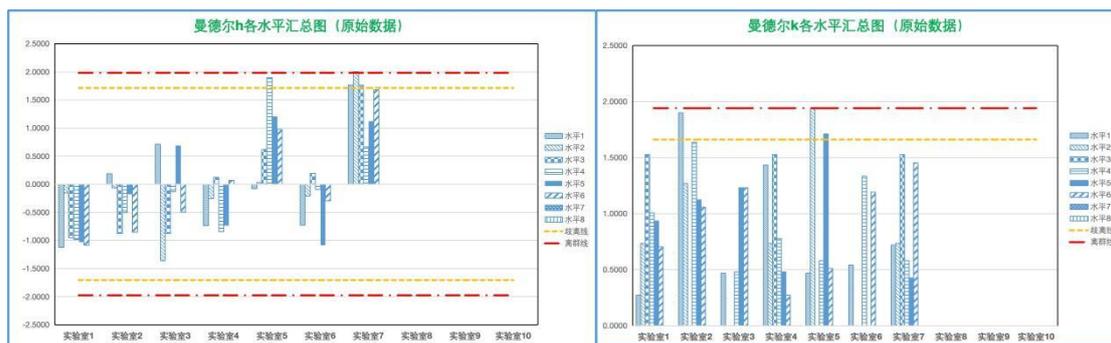


图5.3.2 剔除数据后的实验室间一致性曼德尔统计量h与k图

5.3.4 精密度统计结果

剔除离群数据后，经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（r）、再现性（R）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（m）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.6677 + 0.7395 \lg m \quad (9)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg R = -1.5226 + 0.5214 \lg m \quad (10)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -2.1192 + 0.7395 \lg m \quad (11)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg S_R = -1.9742 + 0.5214 \lg m \quad (12)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.3.7，

表 5.3.7 统计结果总揽表（剔除离群值）

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检验
1	7	3	0.0118	0.0019	16.48%	0.0006	0.0058	歧离	合格	合格	合格	合格
2	7	3	0.0061	0.0005	7.62%	0.0004	0.0014	合格	合格	合格	合格	歧离
3	7	3	0.0033	0.0005	15.19%	0.0004	0.0015	合格	合格	歧离	合格	合格
4	7	3	0.0529	0.0017	3.29%	0.0031	0.0051	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	0.1045	0.0032	3.08%	0.0052	0.0094	合格	合格	合格	合格	合格
6	6	3	0.4088	0.0064	1.55%	0.0090	0.0189	合格	合格	合格	合格	合格

5.4 元素 Fe 的精密度统计结果

5.4.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Fe 的检测结果列于表 5.4.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，发现实验室 6 水平 6 的数值明显离群，在初步数据筛选时即将其剔除（见 5.4.1b），后续数据分析统计皆以剔除数据后的表 5.4.1.b 为依据进行分析。

表 5.4.1.a 元素 Fe 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	8.2360	5.5690	1.9840	4.0410	7.5680	9.9110
	8.2430	5.5790	1.9850	4.0210	7.5640	9.9825
	8.1660	5.6590	1.9920	3.9990	7.5840	9.9842
2	8.0980	5.7310	2.0890	4.1300	7.4830	9.8820
	8.0250	5.8120	2.1430	4.1680	7.5370	9.9270
	8.0090	5.8070	2.1190	4.1650	7.5120	9.8900
3	8.2280	5.4970	1.9900	4.1100	7.7560	9.8080
	8.1970	5.5330	2.0046	4.0990	7.7280	9.8380
	8.2020	5.4610	2.0190	4.0900	7.6830	9.8160
4	8.122	5.577	2.082	4.057	7.462	10.153
	8.159	5.547	2.095	4.062	7.485	9.974
	8.206	5.525	2.090	4.068	7.422	9.989
5	8.0350	5.6120	2.1010	4.0250	7.5480	10.1640
	7.9790	5.5650	2.0680	4.0470	7.5730	10.1010
	8.0060	5.5570	2.0370	3.9960	7.5650	10.0970
6	8.4400	5.8700	2.2200	4.1100	7.7800	10.5600
	8.3500	5.7400	2.1900	4.0900	7.7800	10.8000
	8.4400	5.8600	2.1700	4.1700	7.7200	10.6700
7	8.1740	5.6840	2.0340	4.0840	7.4680	10.2500
	8.1110	5.7160	2.0200	3.9850	7.5920	10.2900
	7.9860	5.7030	2.0330	3.9660	7.5410	10.2000

5.4.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.4.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.4.2 和表 5.4.3。

表 5.4.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	8.2150	5.6023	1.9870	4.0203	7.5720	9.9592
2	8.0440	5.7833	2.1170	4.1543	7.5107	9.8997
3	8.2090	5.4970	2.0045	4.0997	7.7223	9.8207
4	8.1625	5.5496	2.0894	4.0624	7.4563	10.0383
5	8.0067	5.5780	2.0687	4.0227	7.5620	10.1207
6	8.41*	5.8233*	2.1933*	4.1233*	7.76*	10.6767*
7	8.0903	5.7010	2.0290	4.0117	7.5337	10.2467

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.4.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0426	3	0.0493	3	0.0044	3	0.0210	3	0.0106	3	0.0418	3
2	0.0474	3	0.0454	3	0.0271	3	0.0211	3	0.0270	3	0.0240	3
3	0.0166	3	0.0360	3	0.0145	3	0.0100	3	0.0368	3	0.0155	3
4	0.0422	3	0.0259	3	0.0066	3	0.0056	3	0.0319	3	0.0994	3
5	0.0280	3	0.0297	3	0.0320	3	0.0256	3	0.0128	3	0.0376	3
6	0.0520	3	0.0723*	3	0.0252	3	0.0416	3	0.0346	3	0.1201*	3
7	0.0957*	3	0.0161	3	0.0078	3	0.0634**	3	0.0623*	3	0.0451	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.4.3 一致性与离群性的检查

在图5.4.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室6水平1的结果离群；在曼德尔k检验中，实验室3水平5的结果离群。

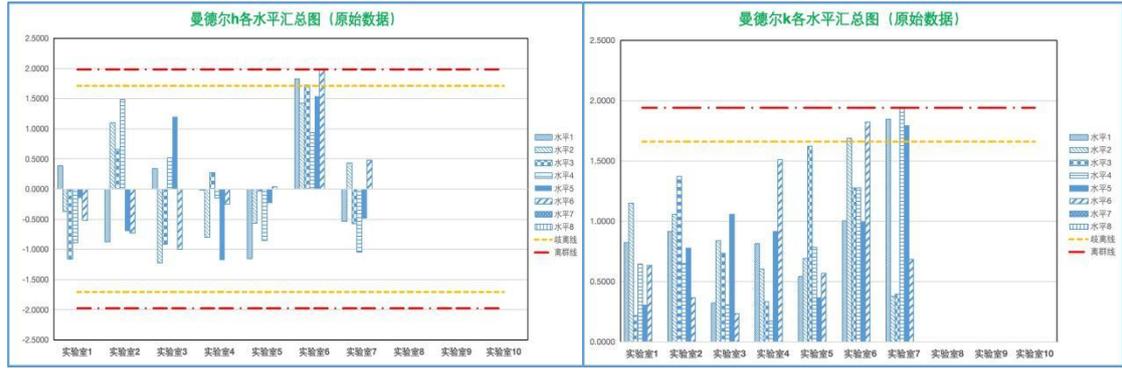


图5.4.1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h与k图

表 5.4.4 科克伦检验

水平 j	实验室数 p	平均组内数 n_0	科克伦最大值实验室序号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实验室
1	7	3	7	0.561	0.664	0.4880	合格	7
2	7	3	6	0.561	0.664	0.4076	合格	6
3	7	3	5	0.561	0.664	0.3761	合格	5
4	7	3	7	0.561	0.664	0.5409	合格	7
5	7	3	7	0.561	0.664	0.4590	合格	7
6	7	3	6	0.561	0.664	0.4760	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.4.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室数 p	单个低值	单个高值	G0.05	G0.01	单个低值检验结论	所在实验室	单个高值检验结论	所在实验室
1	7	1.1524	1.8304	2.020	2.139	合格	5	合格	6
2	7	1.2222	1.4227	2.020	2.139	合格	3	合格	6
3	7	1.1590	1.7278	2.020	2.139	合格	1	合格	6
4	7	1.0476	1.4875	2.020	2.139	合格	7	合格	2
5	7	1.1803	1.5389	2.020	2.139	合格	4	合格	6
6	7	1.0026	1.9755	2.020	2.139	合格	3	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.4.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室数 p	两个个低值	两个个高值	G0.05	G0.01	两个低值检验结论	所在实验室	两个高值检验结论	所在实验室
1	7	0.5135	0.2524	0.0708	0.0308	合格	5 2	合格	6 1
2	7	0.5097	0.2496	0.0708	0.0308	合格	3 4	合格	6 2
3	7	0.4938	0.2399	0.0708	0.0308	合格	1 3	合格	6 2

4	7	0.5584	0.2892	0.0708	0.0308	合格	7	1	合格	2	6
5	7	0.5705	0.1143	0.0708	0.0308	合格	4	2	合格	6	3
6	7	0.6444	0.1104	0.0708	0.0308	合格	3	2	合格	6	7

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.4.4-表 5.4.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计未见需剔除的数据。但经过分析发现，实验室 6 水平 6 的结果虽未离群，但该组数据与其他实验室差距较大，导致 R 值过大，最终决定合理剔除该组数据，剔除后的结果见表 5.4.7，重新计算得到的曼德尔 h 和 k 一致性统计结果见图 5.4.2。

表 5.4.7 元素 Fe 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	8.2360	5.5690	1.9840	4.0410	7.5680	9.9110
	8.2430	5.5790	1.9850	4.0210	7.5640	9.9825
	8.1660	5.6590	1.9920	3.9990	7.5840	9.9842
2	8.0980	5.7310	2.0890	4.1300	7.4830	9.8820
	8.0250	5.8120	2.1430	4.1680	7.5370	9.9270
	8.0090	5.8070	2.1190	4.1650	7.5120	9.8900
3	8.2280	5.4970	1.9900	4.1100	7.7560	9.8080
	8.1970	5.5330	2.0046	4.0990	7.7280	9.8380
	8.2020	5.4610	2.0190	4.0900	7.6830	9.8160
4	8.122	5.577	2.082	4.057	7.462	10.153
	8.159	5.547	2.095	4.062	7.485	9.974
	8.206	5.525	2.090	4.068	7.422	9.989
5	8.0350	5.6120	2.1010	4.0250	7.5480	10.1640
	7.9790	5.5650	2.0680	4.0470	7.5730	10.1010
	8.0060	5.5570	2.0370	3.9960	7.5650	10.0970
6	8.4400	5.8700	2.2200	4.1100	7.7800	剔除
	8.3500	5.7400	2.1900	4.0900	7.7800	剔除
	8.4400	5.8600	2.1700	4.1700	7.7200	剔除
7	8.1740	5.6840	2.0340	4.0840	7.4680	10.2500
	8.1110	5.7160	2.0200	3.9850	7.5920	10.2900
	7.9860	5.7030	2.0330	3.9660	7.5410	10.2000

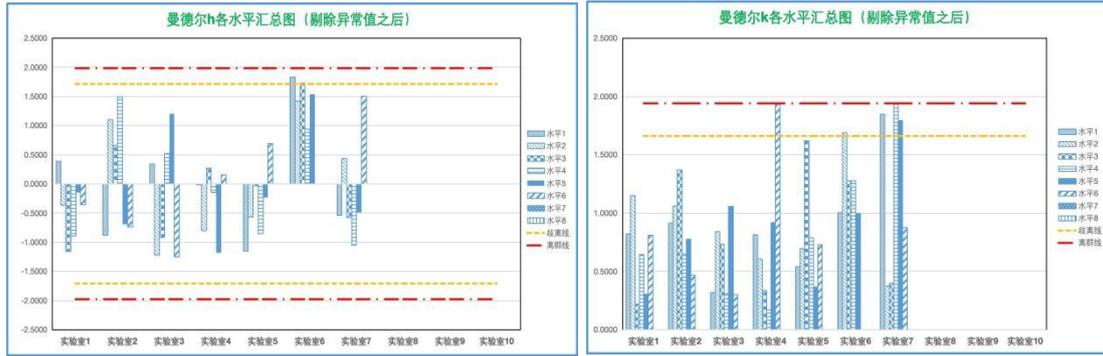


图 5.4.2 剔除数据后的实验室间一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

5.4.4 精密度统计结果

剔除数据后，经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（ r ）、再现性（ R ）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（ m ）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.4139 + 0.5813 \lg m \quad (13)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.1217 + 0.0317m \quad (14)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -1.8654 + 0.5813 \lg m \quad (15)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.04303 + 0.01121m \quad (16)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.4.7，

表 5.4.7 统计结果总揽表（剔除数据后）

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检验
1	7	3	8.1625	0.1354	1.66%	0.1464	0.4007	合格	合格	合格	合格	合格
2	7	3	5.6478	0.1224	2.17%	0.1211	0.3627	合格	合格	合格	合格	合格
3	7	3	2.0698	0.0698	3.37%	0.0558	0.2072	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	4.0706	0.0599	1.47%	0.0921	0.1760	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	7.5881	0.1099	1.45%	0.0983	0.3259	合格	合格	合格	合格	合格
6	6	3	10.0142	0.1515	1.51%	0.1456	0.4532	合格	合格	合格	合格	歧离

5.5 元素 Mn 的精密度统计结果

5.5.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Mn 的检测结果列于表 5.5.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，未见明显异常值，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.5.1 元素 Mn 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	1.0000	0.5753	0.2675	2.2250	3.5560	5.0030
	0.9948	0.5937	0.2599	2.1990	3.6070	5.1310
	1.0010	0.6072	0.2521	2.1980	3.5850	4.9930
2	1.0040	0.5325	0.2343	2.2300	3.3560	4.7280
	1.0440	0.5388	0.2321	2.2510	3.3220	4.7250
	1.0440	0.5295	0.2426	2.2370	3.3420	4.7620
3	0.9911	0.5368	0.2486	2.1890	3.4290	4.7590
	0.9903	0.5405	0.2498	2.1820	3.4480	4.7740
	0.9883	0.5538	0.2449	2.1610	3.5310	4.7660
4	0.9907	0.5474	0.2497	2.238	3.539	4.981
	0.9800	0.5475	0.2435	2.234	3.532	4.885
	0.9848	0.5541	0.2445	2.231	3.521	4.908
5	0.9818	0.5588	0.2555	2.2990	3.5370	5.0110
	0.9943	0.5464	0.2602	2.2630	3.5160	5.0230
	1.0140	0.5308	0.2607	2.2740	3.5480	5.0040
6	1.1100	0.6000	0.2700	2.3000	3.6400	5.1100
	1.1000	0.6000	0.2700	2.2900	3.6400	5.2200
	1.1100	0.6000	0.2700	2.3300	3.6200	5.1600
7	0.9721	0.5361	0.2363	2.1290	3.5260	4.9980
	0.9692	0.5335	0.2327	2.2010	3.4660	4.9590
	0.9567	0.5293	0.2356	2.1330	3.5070	5.0380

5.5.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.5.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.5.2 和表 5.5.3。

表 5.5.2 单元平均值

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4	5	6
1	0.9986	0.5921*	0.2598	2.2073	3.5827	5.0423
2	1.0307*	0.5336	0.2363	2.2393	3.3400	4.7383
3	0.9899	0.5437	0.2478	2.1773	3.4693	4.7663
4	0.9852	0.5497	0.2459	2.2341	3.5307	4.9248
5	0.9967	0.5453	0.2588	2.2787	3.5337	5.0127
6	1.1067**	0.6*	0.2700	2.3067	3.6333	5.1633
7	0.9660	0.5330	0.2349	2.1543	3.4997	4.9983

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.5.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0033	3	0.016*	3	0.0077*	3	0.0153	3	0.0256	3	0.077*	3
2	0.0231**	3	0.0047	3	0.0055	3	0.0107	3	0.0171	3	0.0206	3
3	0.0014	3	0.0089	3	0.0026	3	0.0146	3	0.0542**	3	0.0075	3
4	0.0054	3	0.0038	3	0.0033	3	0.0035	3	0.0092	3	0.0503	3
5	0.0162	3	0.0140	3	0.0029	3	0.0184	3	0.0163	3	0.0096	3
6	0.0058	3	0.0000	3	0.0000	3	0.0208	3	0.0115	3	0.0551	3
7	0.0082	3	0.0034	3	0.0019	3	0.0405**	3	0.0307	3	0.0395	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.5.3 一致性与离群性的检查

在图4.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室6水平1、测定结果离群；在曼德尔k检验中，实验室1水平3和6，实验室3水平5结果离群。

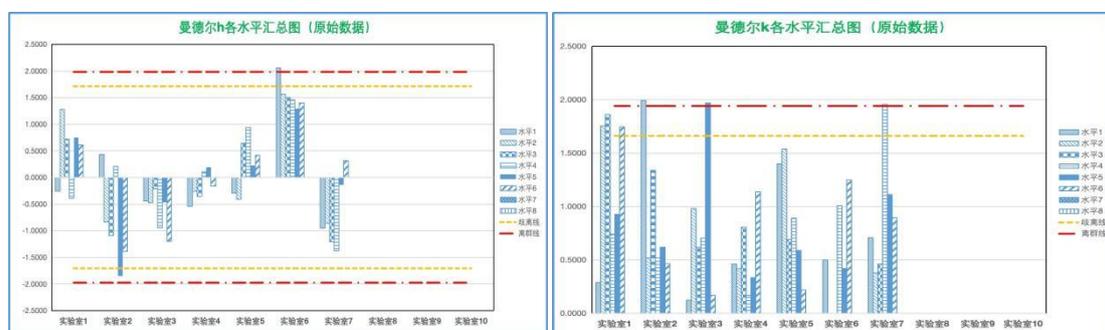


图5.5.1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h与k图

表 5.5.4 科克伦检验

水平 j	实验室 数 p	平均组内 数 n_0	科克伦最大 值实验室序 号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	2	0.561	0.664	0.5679	歧离	2
2	7	3	1	0.561	0.664	0.4404	合格	1
3	7	3	1	0.561	0.664	0.4962	合格	1
4	7	3	7	0.561	0.664	0.5487	合格	7
5	7	3	3	0.561	0.664	0.5539	合格	3
6	7	3	1	0.561	0.664	0.4349	合格	1

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.5.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室 数 p	单个低 值	单个高 值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	0.9554	2.0627	2.020	2.139	合格	7	歧离	6
2	7	0.8622	1.5667	2.020	2.139	合格	7	合格	6
3	7	1.2053	1.5029	2.020	2.139	合格	7	合格	6
4	7	1.3749	1.4587	2.020	2.139	合格	7	合格	6
5	7	1.8543	1.2940	2.020	2.139	合格	2	合格	6
6	7	1.3847	1.4029	2.020	2.139	合格	2	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.5.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室 数 p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室	两个高值 检验结论	所在实 验室		
1	7	0.7235	0.0523	0.0708	0.0308	合格	7	4	歧离	6	2
2	7	0.6622	0.0482	0.0708	0.0308	合格	7	2	歧离	6	1
3	7	0.3831	0.3727	0.0708	0.0308	合格	7	2	合格	6	1
4	7	0.3558	0.3073	0.0708	0.0308	合格	7	3	合格	6	5
5	7	0.2113	0.4878	0.0708	0.0308	合格	2	3	合格	6	1
6	7	0.2172	0.4752	0.0708	0.0308	合格	2	3	合格	6	1

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.5.4-表 5.5.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。

5.5.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（ r ）、再现性（ R ）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（ m ）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad r = 0.008 + 0.02313m \quad (17)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.02528 + 0.07969m \quad (18)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad S_r = 0.00283 + 0.00818m \quad (19)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.00894 + 0.02817m \quad (20)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.5.7，

表 5.5.7 统计结果总揽表

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检 验
1	7	3	1.0105	0.0453	4.48%	0.0328	0.1345	歧离	合格	歧离	合格	歧离
2	7	3	0.5568	0.0273	4.90%	0.0258	0.0809	合格	合格	歧离	合格	合格
3	7	3	0.2505	0.0128	5.10%	0.0117	0.0379	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	2.2282	0.0538	2.42%	0.0584	0.1594	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	3.5128	0.0913	2.60%	0.0779	0.2711	合格	合格	合格	合格	合格
6	7	3	4.9494	0.1493	3.02%	0.1247	0.4431	合格	合格	合格	合格	合格

5.6 元素 Mg 的精密度统计结果

5.6.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Mg 的检测结果列于表 5.6.1, 单位为质量百分数 (%)。初步对原始数据观察, 发现实验室 5 和实验室 6 的统计结果系统偏高, 这可能是由于玻璃器皿中常含有镁元素, 若试液中含有氢氟酸将浸出玻璃器皿中的镁元素, 导致结果系统偏高, 后续将进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.6.1 元素 Mg 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	5.3500	2.2210	1.2870	3.1410	4.1540	7.3040
	5.2050	2.2290	1.2630	3.1140	4.1040	7.3380
	5.3080	2.2420	1.2900	3.1990	4.1180	7.2370
2	5.4440	2.2920	1.2430	3.2980	4.2510	7.2360
	5.4800	2.3290	1.2430	3.2950	4.2830	7.0200
	5.3790	2.2700	1.2210	3.2350	4.2240	7.1680
3	5.5020	2.1970	1.2900	3.3750	4.2110	7.2360
	5.4490	2.2140	1.2790	3.3453	4.1680	7.0200
	5.4890	2.2300	1.2760	3.3520	4.1910	7.1680
4	5.2974	2.2500	1.3265	3.3479	4.2495	7.2024
	5.3632	2.2290	1.3463	3.3237	4.2113	7.2372
	5.3005	2.2720	1.3482	3.3358	4.2145	7.2192
5	5.9660	2.5070	1.5240	3.5910	4.4920	7.9220
	5.9280	2.4640	1.4960	3.5740	4.4740	8.0180
	5.9430	2.4850	1.5110	3.5680	4.5300	7.9870
6	5.6100	2.6200	1.6000	3.6000	4.6000	7.6500
	5.6000	2.5800	1.5900	3.5900	4.6300	7.8000
	5.6100	2.6400	1.6000	3.6500	4.6100	7.7000
7	5.2500	2.2750	1.3070	3.1430	4.0370	7.1820
	5.3650	2.3200	1.3540	3.1160	4.1640	7.0370
	5.3470	2.3010	1.3470	3.1940	4.0130	7.2220

5.6.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.6.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差, 单位为质量分数(w%), 结果见于表 5.6.2 和表 5.6.3。

表 5.6.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	5.2877	2.2307	1.2800	3.1513	4.1253	7.2930
2	5.4343	2.2970	1.2357	3.2760	4.2527	7.1413
3	5.4800	2.2137	1.2817	3.3574	4.1900	7.2880
4	5.3204	2.2503	1.3403	3.3358	4.2251	7.2196
5	5.9457**	2.4853*	1.5103	3.5777	4.4987	7.9757*
6	5.6067	2.6133*	1.5967	3.6133	4.6133	7.7167*
7	5.3207	2.2987	1.3360	3.1510	4.0713	7.1470

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.6.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0746	3	0.0106	3	0.0148	3	0.0434	3	0.0258	3	0.0514	3
2	0.0512	3	0.0298	3	0.0127	3	0.0355	3	0.0295	3	0.1104	3
3	0.0276	3	0.0165	3	0.0074	3	0.0156	3	0.0215	3	0.0122	3
4	0.0371	3	0.0215	3	0.0120	3	0.0121	3	0.0212	3	0.0174	3
5	0.0191	3	0.0215	3	0.0140	3	0.0119	3	0.0286	3	0.0490	3
6	0.0058	3	0.0306	3	0.0058	3	0.0321	3	0.0153	3	0.0764	3
7	0.0619	3	0.0226	3	0.0254*	3	0.0396	3	0.0811**	3	0.0973	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.6.3 一致性与离群性的检查

在图4.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室4水平1测定结果离群；在曼德尔k检验中，实验室2水平1和水平4测定结果离群。

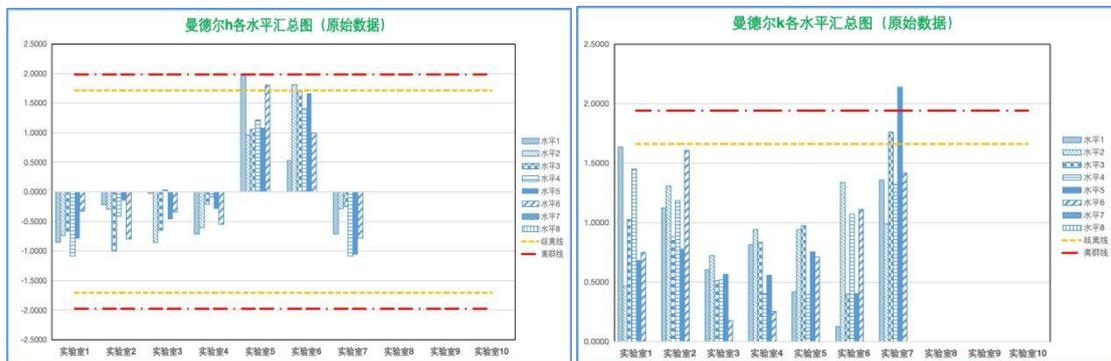


图 5.6.1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

表 5.6.4 科克伦检验

水平 j	实验室 数 p	平均组内 数 n_0	科克伦最大 值实验室序 号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	1	0.561	0.664	0.3824	合格	1
2	7	3	6	0.561	0.664	0.2563	合格	6
3	7	3	7	0.561	0.664	0.4428	合格	7
4	7	3	1	0.561	0.664	0.3002	合格	1
5	7	3	7	0.561	0.664	0.6529	歧离	7
6	7	3	2	0.561	0.664	0.3696	合格	2

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.6.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室 数 p	单个低 值	单个高 值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	0.8512	1.9863	2.020	2.139	合格	1	合格	5
2	7	0.8497	1.8114	2.020	2.139	合格	3	合格	6
3	7	0.9957	1.7070	2.020	2.139	合格	2	合格	6
4	7	1.0838	1.4117	2.020	2.139	合格	7	合格	6
5	7	1.0590	1.6611	2.020	2.139	合格	7	合格	6
6	7	0.7969	1.8005	2.020	2.139	合格	2	合格	5

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.6.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室 数 p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室	两个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	0.7139	0.0865	0.0708	0.0308	合格	1 4	合格	5 6
2	7	0.7054	0.0439	0.0708	0.0308	合格	3 1	歧离	6 5
3	7	0.6695	0.0716	0.0708	0.0308	合格	2 1	合格	6 5
4	7	0.4528	0.1894	0.0708	0.0308	合格	7 1	合格	6 5
5	7	0.5959	0.0922	0.0708	0.0308	合格	7 1	合格	6 5
6	7	0.7101	0.0346	0.0708	0.0308	合格	2 7	歧离	5 6

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.6.4-表 5.6.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。但经过分析发现，实验室 5 和实验室 6 的数据系统偏高较多，但与其他实验室差距较大，导致 R 值过大，

最终决定合理剔除该组数据，剔除后的结果见表 5.6.7，重新计算得到的曼德尔 h 和 k 一致性统计结果见图 5.6.2。

表 5.6.7 元素 Mg 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	5.3500	2.2210	1.2870	3.1410	4.1540	7.3040
	5.2050	2.2290	1.2630	3.1140	4.1040	7.3380
	5.3080	2.2420	1.2900	3.1990	4.1180	7.2370
2	5.4440	2.2920	1.2430	3.2980	4.2510	7.2360
	5.4800	2.3290	1.2430	3.2950	4.2830	7.0200
	5.3790	2.2700	1.2210	3.2350	4.2240	7.1680
3	5.5020	2.1970	1.2900	3.3750	4.2110	7.2360
	5.4490	2.2140	1.2790	3.3453	4.1680	7.0200
	5.4890	2.2300	1.2760	3.3520	4.1910	7.1680
4	5.2974	2.2500	1.3265	3.3479	4.2495	7.2024
	5.3632	2.2290	1.3463	3.3237	4.2113	7.2372
	5.3005	2.2720	1.3482	3.3358	4.2145	7.2192
5	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
6	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除	剔除
7	5.2500	2.2750	1.3070	3.1430	4.0370	7.1820
	5.3650	2.3200	1.3540	3.1160	4.1640	7.0370
	5.3470	2.3010	1.3470	3.1940	4.0130	7.2220

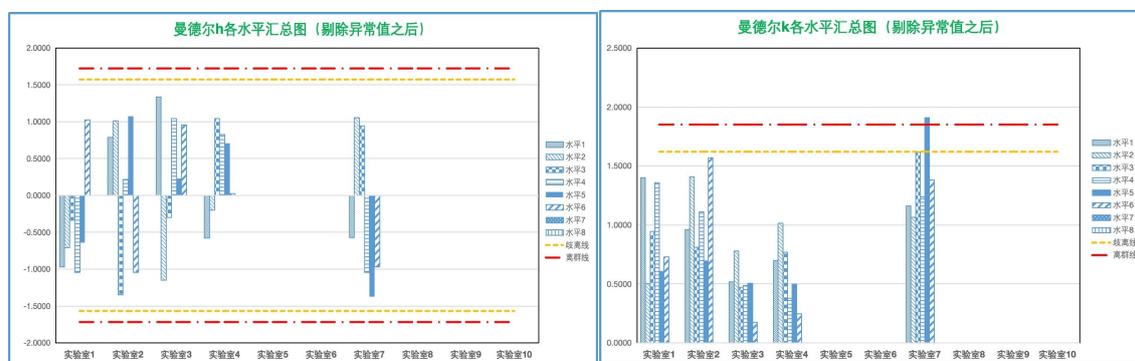


图 5.4.2 剔除数据后的实验室间一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

5.6.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（ r ）、再现性（ R ）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（ m ）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad r = 0.00847 + 0.02587m \quad (21)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg R = -0.9632 + 0.5139 \lg m \quad (22)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad S_r = 0.003 + 0.00915m \quad (23)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg S_R = -1.4147 + 0.5139 \lg m \quad (24)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.6.7，

表 5.6.7 统计结果总揽表

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检验
1	5	3	5.3686	0.0895	1.67%	0.1505	0.2663	合格	合格	合格	合格	合格
2	5	3	2.2581	0.0399	1.77%	0.0600	0.1195	合格	合格	合格	合格	合格
3	5	3	1.2947	0.0426	3.29%	0.0442	0.1289	合格	合格	合格	合格	合格
4	5	3	3.2543	0.0953	2.93%	0.0904	0.2889	合格	合格	合格	合格	合格
5	5	3	4.1729	0.0774	1.86%	0.1202	0.2314	合格	合格	合格	合格	歧离
6	5	3	7.2178	0.0902	1.25%	0.1991	0.2633	合格	合格	合格	合格	合格

5.7 元素 Co 的精密度统计结果

5.7.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Co 的检测结果列于表 5.7.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，实验室 7 水平 6 的测定结果偏高，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.7.1 元素 Co 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0021	0.0011	0.0005	0.0502	0.1005	0.3864
	0.0024	0.0012	0.0005	0.0498	0.1022	0.3875
	0.0022	0.0012	0.0006	0.0511	0.0997	0.3895
2	0.0022	0.0011	0.0006	0.0497	0.1002	0.3810
	0.0021	0.0012	0.0006	0.0524	0.1003	0.3846
	0.0022	0.0011	0.0007	0.0500	0.1011	0.3829
3	0.0021	0.0008	0.0005	0.0522	0.1046	0.3739
	0.0022	0.0008	0.0004	0.0517	0.1046	0.3726
	0.0022	0.0007	0.0004	0.0513	0.0984	0.3878
4	0.0030	0.0010	0.0009	0.0511	0.1010	0.3843
	0.0029	0.0010	0.0008	0.0516	0.1017	0.3966
	0.0029	0.0011	0.0008	0.0514	0.1006	0.3892
5	0.0025	0.0010	0.0008	0.0505	0.1010	0.3999
	0.0024	0.0010	0.0008	0.0507	0.1008	0.4025
	0.0024	0.0010	0.0007	0.0511	0.1017	0.4031
6	0.0028	0.0018	0.0014	0.0490	0.0970	0.3700
	0.0023	0.0017	0.0012	0.0490	0.0990	0.3700
	0.0027	0.0017	0.0014	0.0480	0.0970	0.3700
7	0.0015	0.0008	0.0005	0.0526	0.1008	0.4293
	0.0014	0.0007	0.0003	0.0515	0.1001	0.4207
	0.0008	0.0006	0.0002	0.0506	0.1069	0.4191

5.7.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.7.2 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.7.2 和表 5.7.3。

表 5.7.2 单元平均值

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4	5	6
1	0.0022	0.0012	0.0005	0.0504	0.1008	0.3878
2	0.0022	0.0011	0.0004	0.0507	0.1005	0.3828
3	0.0022	0.0008	0.0004	0.0517	0.1025	0.3781
4	0.0029	0.0010	0.0008	0.0514	0.1011	0.3900
5	0.0024	0.0010	0.0008	0.0508	0.1012	0.4018
6	0.0026	0.0017	0.0013	0.0487**	0.0977	0.3700
7	0.0012*	0.0007*	0.0003*	0.0516*	0.1026*	0.423*

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.7.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0002	3	0.0001	3	0.0000	3	0.0007	3	0.0013	3	0.0016	3
2	0.0001	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0015*	3	0.0005	3	0.0018	3
3	0.0001	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0005	3	0.0036*	3	0.0084*	3
4	0.0000	3	0.0000	3	0.0001	3	0.0003	3	0.0005	3	0.0062	3
5	0.0001	3	0.0000	3	0.0001	3	0.0003	3	0.0005	3	0.0017	3
6	0.0003	3	0.0001	3	0.0001	3	0.0006	3	0.0012	3	0.0000	3
7	0.0004**	3	0.0001*	3	0.0002*	3	0.0010	3	0.0037*	3	0.0055	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.7.3 一致性与离群性的检查

在图4.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室6水平4的测定结果离群；在曼德尔k检验中，实验室7水平1的测定结果离群。

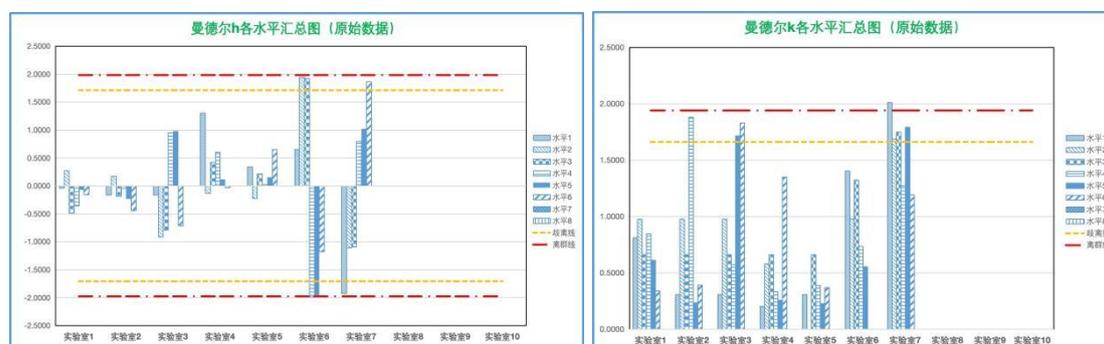


图5.7.1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h与k图

表 5.7.4 科克伦检验

水平 j	实验室 数 p	平均组内 数 n_0	科克伦最大 值实验室序 号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	7	0.561	0.664	0.5776	歧离	7
2	7	3	7	0.561	0.664	0.4078	合格	7
3	7	3	7	0.561	0.664	0.4667	合格	7
4	7	3	2	0.561	0.664	0.5050	合格	2
5	7	3	7	0.561	0.664	0.4583	合格	7
6	7	3	3	0.561	0.664	0.4783	合格	3

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.7.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室 数 p	单个低 值	单个高 值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在实 验室	单个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	1.9252	1.3030	2.020	2.139	合格	7	合格	4
2	7	1.1091	1.9413	2.020	2.139	合格	7	合格	6
3	7	0.9421	1.9251	2.020	2.139	合格	7	合格	6
4	7	1.9895	0.9550	2.020	2.139	合格	6	合格	3
5	7	1.9731	1.0227	2.020	2.139	合格	6	合格	7
6	7	1.1758	1.8632	2.020	2.139	合格	6	合格	7

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.7.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室 数 p	两个个 低值	两个个 高值	G0.05	G0.01	两个低值 检验结论	所在实 验室	两个高值 检验结论	所在实 验室
1	7	0.1614	0.5186	0.0708	0.0308	合格	7 2	合格	4 6
2	7	0.5201	0.1971	0.0708	0.0308	合格	7 3	合格	6 1
3	7	0.4974	0.1474	0.0708	0.0308	合格	7 2	合格	6 4
4	7	0.1355	0.6405	0.0708	0.0308	合格	6 1	合格	3 7
5	7	0.1800	0.5309	0.0708	0.0308	合格	6 2	合格	7 3
6	7	0.5664	0.1411	0.0708	0.0308	合格	6 3	合格	7 5

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.7.4-表 5.7.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。

5.7.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（r）、再现性（R）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（m）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.654 + 0.6537 \lg m \quad (25)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.00102 + 0.08294m \quad (26)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -2.1056 + 0.6537 \lg m \quad (27)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.00036 + 0.02933m \quad (28)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.7.7，

表 5.7.7 统计结果总揽表

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检验
1	7	3	0.0023	0.0005	23.38%	0.0005	0.0016	合格	合格	合格	合格	歧 离
2	7	3	0.0011	0.0003	30.23%	0.0002	0.0010	合格	合格	合格	合格	合格
3	7	3	0.0007	0.0003	51.12%	0.0002	0.0010	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	0.0507	0.0012	2.34%	0.0022	0.0035	合格	合格	合格	合格	合格
5	7	3	0.1009	0.0023	2.32%	0.0059	0.0067	合格	合格	合格	合格	合格
6	7	3	0.3905	0.0170	4.35%	0.0130	0.0505	合格	合格	合格	合格	合格

5.8 元素 Cr 的精密度统计结果

5.8.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Cr 的检测结果列于表 5.8.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，实验室 6 水平 1 测定结果明显离群，直接选择剔除该组数据，后续将进一步分析探讨剔除离群数据后的统计结果。

表 5.8.1 元素 Cr 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0163	0.0346	0.0049	0.0531	0.1360	0.4058
	0.0171	0.0361	0.0060	0.0556	0.1352	0.3985
	0.0156	0.0355	0.0057	0.0560	0.1379	0.4078
2	0.0159	0.0353	0.0055	0.0561	0.1308	0.4139
	0.0159	0.0331	0.0064	0.0547	0.1321	0.4151
	0.0160	0.0336	0.0047	0.0574	0.1348	0.4166
3	0.0145	0.0337	0.0052	0.0550	0.1330	0.4048
	0.0161	0.0336	0.0048	0.0552	0.1287	0.3932
	0.0151	0.0334	0.0054	0.0522	0.1295	0.3931
4	0.0150	0.0354	0.0056	0.0549	0.1328	0.4042
	0.0151	0.0355	0.0052	0.0547	0.1379	0.4130
	0.0147	0.0361	0.0050	0.0545	0.1333	0.4084
5	0.0165	0.0343	0.0047	0.0561	0.1347	0.4160
	0.0161	0.0337	0.0049	0.0554	0.1360	0.4152
	0.0171	0.0347	0.0044	0.0556	0.1339	0.4215
6	0.0210	0.0340	0.0044	0.0580	0.1400	0.4500
	0.0270	0.0360	0.0044	0.0610	0.1500	0.4600
	0.0280	0.0360	0.0040	0.0610	0.1500	0.4700
7	0.0149	0.0356	0.0047	0.0541	0.1391	0.4175
	0.0153	0.0357	0.0048	0.0544	0.1394	0.4179
	0.0149	0.0353	0.0047	0.0530	0.1399	0.4246

5.8.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.8.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.8.2 和表 5.8.3。

表 5.8.2 单元平均值

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4	5	6
1	0.0163	0.0354	0.0055	0.0549	0.1364	0.4040
2	0.0159	0.0340	0.0055	0.0561	0.1326	0.4152
3	0.0152	0.0336	0.0051	0.0541	0.1304	0.3970
4	0.0149	0.0357	0.0053	0.0547	0.1347	0.4085
5	0.0166	0.0342	0.0047	0.0557	0.1349	0.4176
6	0.0253**	0.0353	0.0043	0.06**	0.1467	0.46**
7	0.0150	0.0355	0.0047	0.0538	0.1395	0.4200

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.8.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0008	3	0.0008	3	0.0006	3	0.0016	3	0.0014	3	0.0049	3
2	0.0001	3	0.0012	3	0.0009*	3	0.0014	3	0.0020	3	0.0014	3
3	0.0008	3	0.0002	3	0.0003	3	0.0017	3	0.0023	3	0.0067	3
4	0.0002	3	0.0004	3	0.0003	3	0.0002	3	0.0028	3	0.0044	3
5	0.0005	3	0.0005	3	0.0003	3	0.0004	3	0.0011	3	0.0034	3
6	0.0038**	3	0.0012	3	0.0002	3	0.0017	3	0.0058**	3	0.01*	3
7	0.0002	3	0.0002	3	0.0001	3	0.0007	3	0.0004	3	0.0040	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.8.3 一致性与离群性的检查

在图4.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，实验室5水平5测定结果离群；在曼德尔k检验中，实验室2水平6、实验室3水平1测定结果离群。

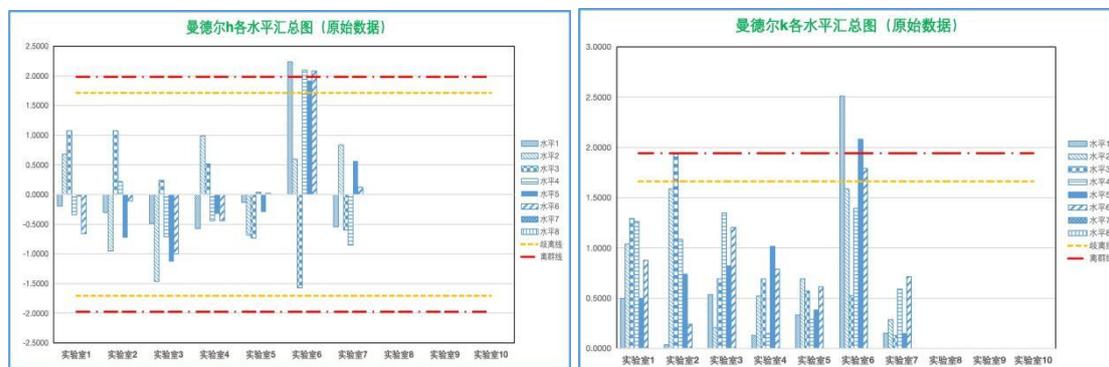


图5.8.1 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量h与k图

表 5.8.4 科克伦检验

水平 j	实验室数 p	平均组内数 n_0	科克伦最大值实验室序号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实验室
1	7	3	3	0.616	0.722	0.4174	合格	6
2	7	3	6	0.561	0.664	0.3607	合格	6
3	7	3	2	0.561	0.664	0.5345	合格	2
4	7	3	6	0.561	0.664	0.2774	合格	6
5	7	3	6	0.561	0.664	0.6182	歧离	6
6	7	3	6	0.561	0.664	0.4582	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.8.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验室数 p	单个低值	单个高值	G0.05	G0.01	单个低值检验结论	所在实验室	单个高值检验结论	所在实验室
1	7	0.5736	2.2336	2.020	2.139	合格	4	离群	6
2	7	1.4603	0.9883	2.020	2.139	合格	3	合格	4
3	7	1.5715	1.0742	2.020	2.139	合格	6	合格	1
4	7	0.8550	2.0982	2.020	2.139	合格	7	歧离	6
5	7	1.1301	1.9183	2.020	2.139	合格	3	合格	6
6	7	1.0022	2.0837	2.020	2.139	合格	3	歧离	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.8.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验室数 p	两个低值	两个高值	G0.05	G0.01	两个低值检验结论	所在实验室		两个高值检验结论	所在实验室	
1	7	0.8542	0.0182	0.0708	0.0308	合格	4	7	—	6	5
2	7	0.2981	0.6110	0.0708	0.0308	合格	3	2	合格	4	7
3	7	0.3206	0.4615	0.0708	0.0308	合格	6	5	合格	1	1
4	7	0.7121	0.0803	0.0708	0.0308	合格	7	3	合格	6	2
5	7	0.5845	0.1266	0.0708	0.0308	合格	3	2	合格	6	7
6	7	0.6682	0.1115	0.0708	0.0308	合格	3	1	合格	6	7

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.8.4-表 5.8.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验需剔除实验室 6 水平 1 的数据见表 5.8.7，重新计算得到的曼德尔 h 和 k 一致性统计结果见图 5.8.2。。

表 5.8.7 元素 Cr 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0163	0.0346	0.0049	0.0531	0.1360	0.4058
	0.0171	0.0361	0.0060	0.0556	0.1352	0.3985
	0.0156	0.0355	0.0057	0.0560	0.1379	0.4078
2	0.0159	0.0353	0.0055	0.0561	0.1308	0.4139
	0.0159	0.0331	0.0064	0.0547	0.1321	0.4151
	0.0160	0.0336	0.0047	0.0574	0.1348	0.4166
3	0.0145	0.0337	0.0052	0.0550	0.1330	0.4048
	0.0161	0.0336	0.0048	0.0552	0.1287	0.3932
	0.0151	0.0334	0.0054	0.0522	0.1295	0.3931
4	0.0150	0.0354	0.0056	0.0549	0.1328	0.4042
	0.0151	0.0355	0.0052	0.0547	0.1379	0.4130
	0.0147	0.0361	0.0050	0.0545	0.1333	0.4084
5	0.0165	0.0343	0.0047	0.0561	0.1347	0.4160
	0.0161	0.0337	0.0049	0.0554	0.1360	0.4152
	0.0171	0.0347	0.0044	0.0556	0.1339	0.4215
6	剔除	0.0340	0.0044	0.0580	0.1400	0.4500
	剔除	0.0360	0.0044	0.0610	0.1500	0.4600
	剔除	0.0360	0.0040	0.0610	0.1500	0.4700
7	0.0149	0.0356	0.0047	0.0541	0.1391	0.4175
	0.0153	0.0357	0.0048	0.0544	0.1394	0.4179
	0.0149	0.0353	0.0047	0.0530	0.1399	0.4246

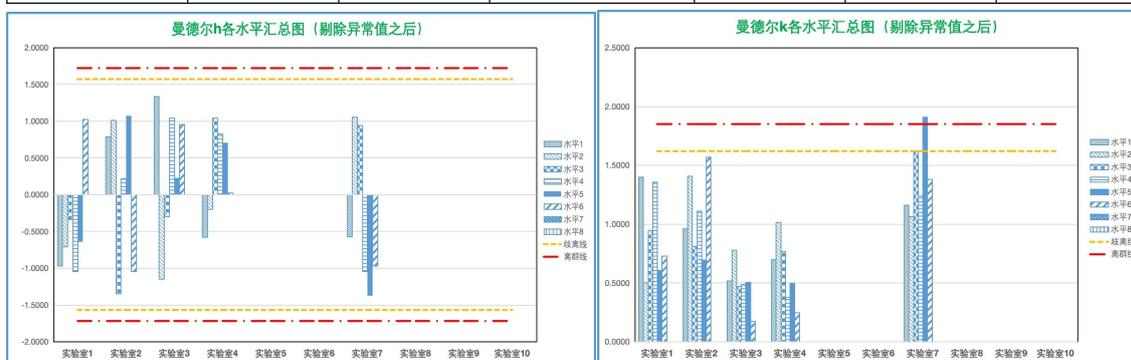


图 5.8.2 剔除数据后的实验室内一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

5.8.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（ r ）、再现性（ R ）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（ m ）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.631 + 0.6211 \lg m \quad (29)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad R = 0.1582m \quad (30)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -2.0826 + 0.6211 \lg m \quad (31)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad S_R = 0.0559m \quad (32)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.8.7，

表 5.8.7 统计结果总揽表（剔除离群值）

水平	参加实验 室数	平均组内 测定数	平均值 m	标准偏 差 S	相对标准偏 差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大检 验	G 两小检 验	C 检 验
1	6	3	0.0157	0.0008	5.02%	0.0014	0.0023	合格	合格	合格	合格	合格
2	7	3	0.0348	0.0010	2.92%	0.0021	0.0029	合格	合格	合格	合格	合格
3	7	3	0.0050	0.0006	11.65%	0.0012	0.0017	合格	合格	合格	合格	合格
4	7	3	0.0556	0.0022	4.02%	0.0035	0.0066	歧离	合格	合格	合格	合格
5	7	3	0.1364	0.0056	4.08%	0.0078	0.0164	合格	合格	合格	合格	歧离
6	7	3	0.4175	0.0199	4.77%	0.0158	0.0591	歧离	合格	合格	合格	合格

5.9 元素 Na 的精密度统计结果

5.9.1 原始数据

7 个实验室对 6 个水平的熔盐氯化渣中 Na 的检测结果列于表 5.9.1，单位为质量百分数（%）。初步对原始数据观察，实验室 5 和实验室 6 的测定结果系统偏高，这可能是因为玻璃器皿中含钠元素，相关实验室在进行精密度实验过程中未采取有效措施避免钠的沾污，从而导致数据系统偏高，将在后续进一步分析探讨数据的统计结果。

表 5.9.1 元素 Na 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	10.2200	5.5950	2.4040	4.5590	7.5860	12.0500
	10.3500	5.6040	2.4300	4.5750	7.5720	11.9100
	10.2000	5.5900	2.4570	4.4930	7.5680	12.1400
2	10.4100	5.7090	2.4520	4.7270	7.8720	11.8900
	10.4600	5.6870	2.4580	4.6940	7.8940	12.0200
	10.4700	5.8460	2.4930	4.7240	7.8180	11.9600
3	10.3400	5.5990	2.5120	4.7460	7.9610	12.4600
	10.3600	5.5470	2.5350	4.8220	7.9150	12.5800
	10.3800	5.5640	2.5100	4.7130	8.0110	12.5700
4	10.146	5.516	2.505	4.593	7.425	11.985
	10.188	5.575	2.496	4.554	7.459	11.902
	10.067	5.487	2.562	4.573	7.468	11.965
5	10.8530	5.8400	2.8050	4.8080	7.9390	12.8470
	10.7980	5.9030	2.7740	4.8570	7.8670	12.9200
	10.8090	5.8740	2.7540	4.7950	7.9200	12.8960
6	10.5700	6.0700	2.8200	4.8600	8.1700	13.2500
	10.5200	6.0100	2.8000	4.8600	8.2100	13.5400
	10.5800	6.1200	2.8100	4.9300	8.2000	13.4000
7	10.0100	5.5690	2.4320	4.4880	7.2500	11.8700
	9.9160	5.5440	2.4480	4.3080	7.3640	11.9200
	10.1900	5.6740	2.4930	4.4050	7.2360	11.9000

5.9.2 单元标准值和单元方差计算结果

根据 5.9.1 的原始数据计算出了相关的单元标准值和单元内方差，单位为质量分数(w%)，结果见于表 5.9.2 和表 5.9.3。

表 5.9.2 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	10.2567	5.5963	2.4303	4.5423	7.5753	12.0333
2	10.4467	5.7473	2.4677	4.7150	7.8613	11.9567
3	10.3600	5.5700	2.5190	4.7603	7.9623	12.5367
4	10.1338	5.5264	2.5210	4.5732	7.4506	11.9507
5	10.8200	5.8723	2.7777*	4.8200	7.9087	12.8877
6	10.5567	6.0667	2.81*	4.8833	8.1933	13.3967
7	10.0387	5.5957	2.4577	4.4003	7.2833	11.8967

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.9.3 单元内标准差 S_{ij}

实验室 i	水平 j											
	1		2		3		4		5		6	
	S_{ij}	n										
1	0.0814	3	0.0071	3	0.0265	3	0.0435	3	0.0095	3	0.1159	3
2	0.0321	3	0.0862	3	0.0221	3	0.0182	3	0.0391	3	0.0651	3
3	0.0200	3	0.0265	3	0.0139	3	0.0559	3	0.0480	3	0.0666	3
4	0.0618	3	0.0449	3	0.0358	3	0.0195	3	0.0229	3	0.0434	3
5	0.0291	3	0.0315	3	0.0257	3	0.0327	3	0.0373	3	0.0372	3
6	0.0321	3	0.0551	3	0.0100	3	0.0404	3	0.0208	3	0.145*	3
7	0.1392**	3	0.0690	3	0.0316	3	0.0901*	3	0.0702*	3	0.0252	3

备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。

5.9.3 一致性与离群性的检查

在图4.3.1中给出了计算得到的曼德尔h和k一致性统计结果，黄色水平线表示歧离临界线，红色水平线表示离群临界线。在曼德尔h检验中，未见离群结果；在曼德尔k检验中，实验室6水平6测定结果离群。

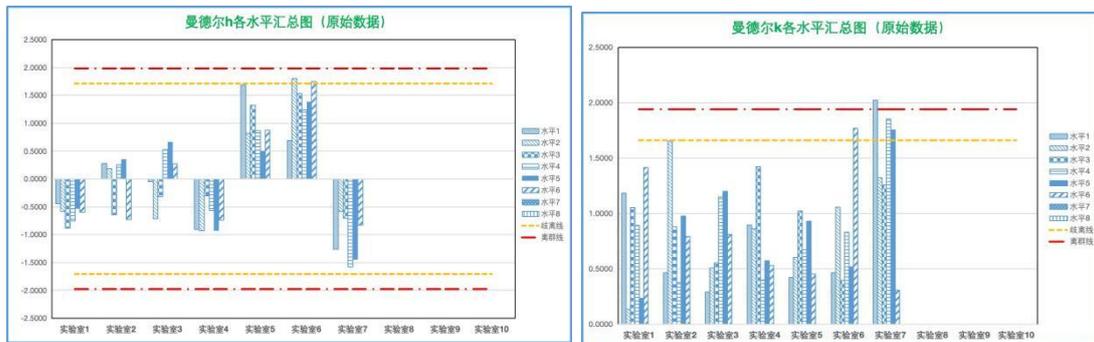


图5.9.1 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量h与k图

表 5.9.4 科克伦检验

水平 j	实验室 数 p	平均组内 数 n_0	科克伦最大 值实验室序 号	C0.05	C0.01	C 值	结论	所在实 验室
1	7	3	7	0.561	0.664	0.5848	歧离	7
2	7	3	2	0.561	0.664	0.3912	合格	2
3	7	3	4	0.561	0.664	0.2893	合格	4
4	7	3	7	0.561	0.664	0.4905	合格	7
5	7	3	7	0.561	0.664	0.4400	合格	7
6	7	3	6	0.561	0.664	0.4472	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.9.5 格拉布斯单值检验

水平 j	实验 室数 p	单个 低值	单个 高值	G0.05	G0.01	单个低值 检验结论	所在 实验 室	单个高值 检验结论	所在 实验 室
1	7	1.2619	1.6854	2.020	2.139	合格	7	合格	5
2	7	0.9326	1.8016	2.020	2.139	合格	4	合格	6
3	7	0.8823	1.5325	2.020	2.139	合格	1	合格	6
4	7	1.5757	1.2398	2.020	2.139	合格	7	合格	6
5	7	1.4485	1.3891	2.020	2.139	合格	7	合格	6
6	7	0.8299	1.7469	2.020	2.139	合格	7	合格	6

备注：离群值是否剔除需要进一步判断。

表 5.9.6 格拉布斯双值检验

水平 j	实验 室数 p	两个 个低 值	两个 个高 值	G0.05	G0.01	两个低 值检验 结论	所在实 验室		两个高 值检验 结论	所在 实验 室	
1	7	0.4424	0.2584	0.0708	0.0308	合格	7	4	合格	5	6
2	7	0.6804	0.1187	0.0708	0.0308	合格	4	3	合格	6	5
3	7	0.7023	0.0426	0.0708	0.0308	合格	1	7	歧离	6	5
4	7	0.3130	0.4691	0.0708	0.0308	合格	7	1	合格	6	5
5	7	0.3191	0.4627	0.0708	0.0308	合格	7	4	合格	6	3
6	7	0.7128	0.1358	0.0708	0.0308	合格	7	4	合格	6	5

备注：格拉布斯单值检验离群时，不进行双值检验，以"—"表示。离群值是否剔除需要进一步判断。

在表 5.9.4-表 5.9.6 给出了科克伦检验、吉布斯检验以及格拉布斯检验的结果。当曼德尔 h 与格拉布斯检验同时离群或曼德尔 k 与科克伦检验同时离群时才对数据进行剔除，本次精密度统计试验未见需剔除数据。但经过分析发现，实验室 5 和实验室 6 的数据系统偏高较多，但与其他实验室差距较大，导致 R 值过大，最终决定合理剔除部分数据，剔除后的结果见表 5.9.7，重新计算得到的曼德尔 h 和 k 一致性统计结果见图 5.9.2。

表 5.9.7 元素 Na 精密度试验原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	10.2200	5.5950	2.4040	4.5590	7.5860	12.0500
	10.3500	5.6040	2.4300	4.5750	7.5720	11.9100
	10.2000	5.5900	2.4570	4.4930	7.5680	12.1400
2	10.4100	5.7090	2.4520	4.7270	7.8720	11.8900
	10.4600	5.6870	2.4580	4.6940	7.8940	12.0200
	10.4700	5.8460	2.4930	4.7240	7.8180	11.9600
3	10.3400	5.5990	2.5120	4.7460	7.9610	12.4600
	10.3600	5.5470	2.5350	4.8220	7.9150	12.5800
	10.3800	5.5640	2.5100	4.7130	8.0110	12.5700
4	10.146	5.516	2.505	4.593	7.425	11.985
	10.188	5.575	2.496	4.554	7.459	11.902
	10.067	5.487	2.562	4.573	7.468	11.965
5	剔除	5.8400	2.8050	4.8080	7.9390	剔除
	剔除	5.9030	2.7740	4.8570	7.8670	剔除
	剔除	5.8740	2.7540	4.7950	7.9200	剔除
6	10.5700	6.0700	2.8200	4.8600	剔除	剔除
	10.5200	6.0100	2.8000	4.8600	剔除	剔除
	10.5800	6.1200	2.8100	4.9300	剔除	剔除
7	10.0100	5.5690	2.4320	4.4880	7.2500	11.8700
	9.9160	5.5440	2.4480	4.3080	7.3640	11.9200
	10.1900	5.6740	2.4930	4.4050	7.2360	11.9000

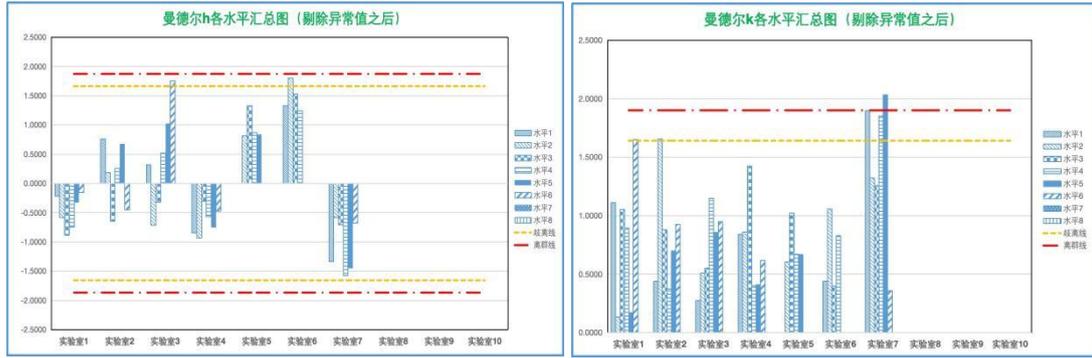


图 5.9.2 剔除数据后的实验室间一致性曼德尔统计量 h 与 k 图

5.9.4 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归，得到重复性（r）、再现性（R）、重复性标准差（ S_r ）、再现性标准差（ S_R ）与水平测试总平均值（m）之间的关系式如下：

$$r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg r = -1.3627 + 0.6541 \lg m \quad (29)$$

$$R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg R = -0.4813 + 0.3219 \lg m \quad (30)$$

$$S_r \text{ 推荐拟合方程} \quad \lg S_r = -1.8142 + 0.6541 \lg m \quad (31)$$

$$S_R \text{ 推荐拟方程} \quad \lg S_R = -0.9328 + 0.3219 \lg m \quad (32)$$

精密度的统计汇总结果见表 5.8.7，

表 5.8.7 统计结果总揽表

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 m	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大 检验	G 两小 检验	C 检验
1	6	3	10.2987	0.1927	1.87%	0.2075	0.5751	合格	合格	合格	合格	合格
2	7	3	5.7107	0.1924	3.37%	0.1473	0.5717	合格	合格	合格	合格	合格
3	7	3	2.5690	0.1506	5.86%	0.0711	0.4485	合格	合格	歧离	合格	合格
4	7	3	4.6706	0.1678	3.59%	0.1375	0.4980	合格	合格	合格	合格	合格
5	6	3	7.6680	0.2739	3.57%	0.1585	0.8226	合格	合格	合格	合格	歧离
6	5	3	12.0748	0.2504	2.07%	0.1985	0.7606	歧离	合格	歧离	合格	合格

6、与国内外同类标准水平的对比情况

表 6-1 方法标准与相关国际 \ 国外 \ 国家 \ 行业 \ 地方 \ 团体标准
主要参数对比表

标准号				
标准名称				
范围				
原理				
制样要求				
试验条件				
仪器设备				
试剂材料				
试验方法				
试验结果				
试验有效性判断				
无法比对				
.				

7、与国内其它法律、法规的关系

本标准制定的目的是使新标准更符合现在标准规范要求，科学性更强。制定本标准时依据并引用了国内相关现行有效的标准，也不违背国内其它行业标准、法律、法规及强制性标准的有关规定。

8、知识产权情况说明

本标准不涉及专利。

9、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

10、贯彻标准的要求和措施建议

本标准归口单位为中国材料与试验团体标准委员会，经过有关审定后，由中

华人民共和国工业和信息化部发布并贯彻实施。贯彻本行业标准,除标准中规定的技术内容之外,无其他要求和措施。

11、替代或废止现行相关标准的建议

无。

12、其它应予说明的事项

无。

13、编制说明附件

附件 1-附录 A 试验报告。

CSTM 团体标准《熔盐氯化渣 钛、钪、锆、铁、锰、镁、铬、钴、钠含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制工作组

2025 年 7 月 31 日

附件 1

附录 A 试验报告

ICP-OES 测定熔盐氯化渣中钛钪锆铁锰镁铬钴钠

A.1 实验部分

A.1.1 仪器与试剂

iCAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国 Thermo Fisher 公司）。

Sc、Zr、Ti、Cr、Co、Fe、Mn、Mg、Cr、Co、Na 的单元素标准储备溶液：1.00 mg/mL。

HF、H₂SO₄ 均为优级纯；实验用水为 GB/T 6682 规定的二级及以上去离子水。

A.1.2 ICP 光谱仪工作参数

射频功率为 1150 W；辅助气流量(Ar)为 1.0 L/min；雾化气压力为 0.22 MPa；蠕动泵泵速为 55 r/min；观察高度为 11.8mm；检测时间为 15 s。

A.1.3 试验方法

称取熔盐废渣样品 0.20 g 于聚四氟乙烯烧杯之中，以约 5 mL H₂O 冲洗杯壁，加入 2.5 mL HF 和 10.0 mL H₂SO₄ (1+1)，置于约 400 °C 的电热板上加热反应，待过量 H₂SO₄ 分解产生的 SO₃ 浓白烟雾大量逸出，溶液体积被蒸发浓缩至 1~2 mL 后，冷却溶液并加入约 30 mL H₂O，加热煮沸 5~10 min，冷却至室温后以水定容于 100 mL 容量瓶，干过滤。

A.1.4 工作曲线

配制含有 Sc、Zr、Cr、Co 质量浓度为 0、0.020、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 0mg/L（相当于样品中质量分数为 0.0000%、0.0010%、0.010%、0.025%、0.050%、0.100%、0.250%、0.500%），Ti、Mn 质量浓度为 0、2.0、5.0、10、20、40、60、100mg/L（相当于样品中质量分数为 0、0.10%、0.25%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0%），Fe、Mg、Na 质量浓度为 0、2.0、10、20、60、100、160、200mg/L（相当于样品中质量分数为 0、0.10%、0.50%、1.00%、3.00%、5.00%、8.00%、10.00%）的标准溶液系列。

A.2 结果与讨论

A.2.1 样品消解方法试验

熔盐废渣的化学成分含量波动较大, 通常由 25%~50% SiO₂、5%~15% Fe₂O₃、5%~10% Al₂O₃、0.5%~10% TiO₂、5%~20% CaO、5% Cl⁻、1%~3% MgO 和 MnO 等组分构成。根据熔盐废渣中主要基体及待测组分的化学溶解特性及含量范围, 采用 HF 与 H₂SO₄ 溶解 0.200 g 样品, 并对试剂用量进行优选试验, 见表 1。

表 1 样品溶解试剂用量优选试验

Table 1 Spectral line and background correction area

序号 Number	溶解试剂用量 Dosage of dissolver acid	试验现象 Experimental phenomenon
1	0.5mL HF+6.0mL H ₂ SO ₄ (1+1)	存在较多未被溶解的样品残渣
2	1.0mL HF+7.0mL H ₂ SO ₄ (1+1)	存在较多未被溶解的样品残渣
3	1.5mL HF+8.0mL H ₂ SO ₄ (1+1)	存在极少量未被溶解的样品残渣
4	2.0mL HF+9.0mL H ₂ SO ₄ (1+1)	样品溶解完全, 无不溶残渣
5	2.5mL HF+10.0mL H ₂ SO ₄ (1+1)	样品溶解完全, 无不溶残渣

方法选择 2.0mL HF 与 10.0mL H₂SO₄(1+1) 溶解 0.200 g 样品, 其特点在于 HF 与 SiO₂ 反应生成 SiF₄, 在高温分解过量 H₂SO₄ 过程中有效确保了具有易挥发性的过量 HF、反应产物 SiF₄ 以及 Cl⁻ 与 H⁺ 生成的 HCl 均被挥发除去; 样品另一主量组分 CaO 或 CaCl₂ 产生的 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 生成溶解度较小的 CaSO₄, 在蒸干水分和分解残余 H₂SO₄ 至溶液体积被浓缩到小于 2mL 的条件下, 尽量促使 Ca²⁺ 以 CaSO₄ 沉淀形式析出被分离除去; 待测组分 TiO₂ 在 HF 与 H₂SO₄ 共同作用下被快速完全溶解, 进而与 SO₄²⁻ 络合生成 TiOSO₄ 稳定地存留于溶液之中, 避免重新加水煮沸溶液时高浓度 Ti⁴⁺ 在低酸度介质中发生水解反应形成沉淀析出, 确保了 Ti 测定结果的准确可靠性; Sc、Zr 等元素在热硫酸溶液中也易于溶解。

溶解方法不仅确保了样品被快速完全溶解, 而且通过尽量减少试液构成组分或降低共存组分浓度以及体系酸度, 满足了 ICP-AES 对试液的低盐度、低酸度以及低基体效应等干扰影响因素的要求, 有利于提高检测结果的精密度和准确度水平。

A.2.2 干扰试验

A.2.2.1 谱线重叠影响和分析谱线优选试验

为避免熔盐废渣样品试液中共存组分的光谱重叠干扰, 分别以 10.0 mg/L Sc、Zr、Ti 等各待测元素的单元素标准溶液和各 100 mg/L 的 Fe、Al、Ca、Mg、Mn 的混合标液, 对根据待测元素含量水平初步筛选出的较高灵敏度的 Sc、Zr、Cr、Co 元素分析谱线和中低灵敏度的 Ti、Mn、Fe、Mg、Na 元素分析谱线进行了光谱重叠干扰试验^[9-10]。

结果表明,样品主要成分 Fe、Al、Mg、Mn、Ca、Ti 等主要基体成分对待测元素 Sc 361.384 nm、Sc 363.075 nm、Sc 335.373 nm、Sc 357.635 nm、Sc 424.23 nm、Ti 338.376 nm、Ti 308.802 nm、Ti 323.904 nm、Ti 368.520 nm、Ti 190.820 nm、Ti 334.941 nm、Zr 327.305nm、Zr 339.198nm、Zr 343.823nm、Fe 239.562nm, Fe 240.488nm, Fe 238.204nm, Fe 259.837nm, Fe 259.940nm、Mn 293.930nm、Mn 293.306nm、Mg 285.213、Cr 205.560、Cr 267.716nm、Co 230.786nm、Co 231.160nm、Co、237.862nm、Na 589.592nm 等均不产生光谱干扰,基体共存组分在待测元素试验谱线的扫描窗口内均不产生谱峰,并且其信号基线平直与纯水空白溶液基本重合,可优选作为测定熔盐废渣中待测元素 Sc、Zr、Cr、Co、Ti、Mn、Fe、Mg、Na 的分析谱线,并且可以在元素测量峰左右两侧灵活选择背景校正区域,见图 1~图 6。

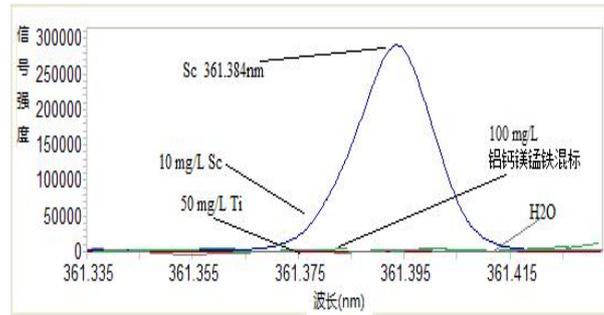


图1 Sc 361.384 nm 光谱干扰试验

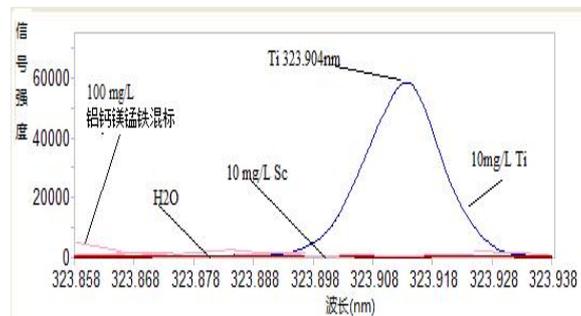
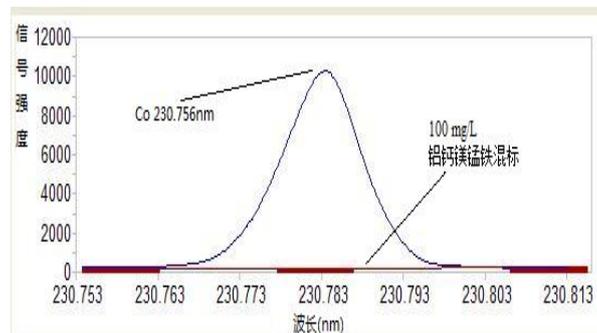


图2 Ti 323.904 nm 光谱干扰试验



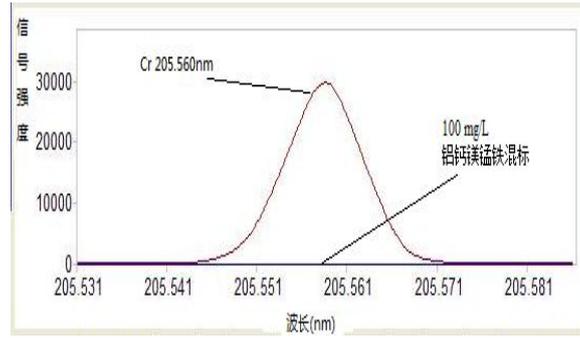


图3 Co 230.786 nm 光谱干扰试验

图4 Cr 205.560 nm 光谱干扰试验

验

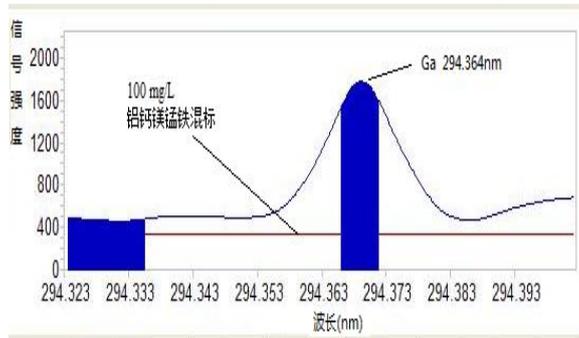
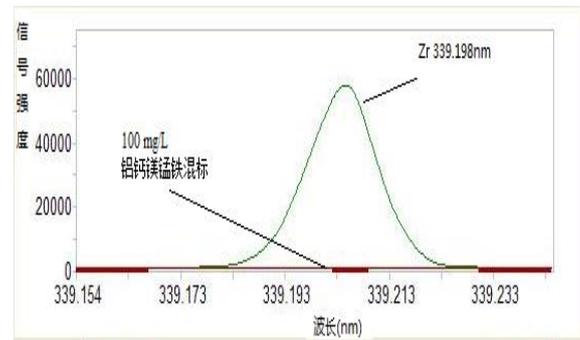


图5 Ga 294.364 nm 光谱干扰试验

图6 Zr 339.198 nm 光谱干扰试验



虽然也有个别待测元素分析谱线的旁边出现有基体主要成分的谱峰，表明该分析谱线一定程度受到了共存组分的旁峰影响，但是，由于清晰可见干扰旁峰与元素测量峰完全分离，而且旁峰的信号强度也并不太高，即使是旁峰的峰尾也不与元素测量峰的信号积分区域产生任何重叠，因此只要选择的背景校正区域避开旁峰所在位置，就可消除对测定的影响，该类谱线也可以选作元素分析谱线。例如 Zr 327.926nm 受 Ti 327.892nm、Co 238.892nm 受 Fe 238.863nm 的旁峰影响等均属于此类情况。见图 7、图 8。

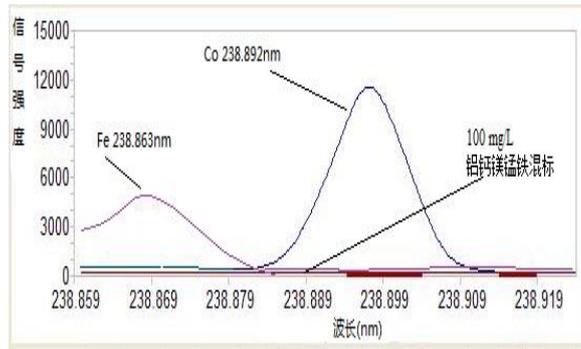


图7 Co 238.892nm 光谱干扰试验

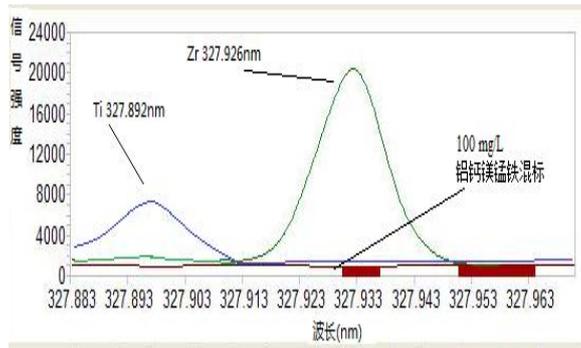
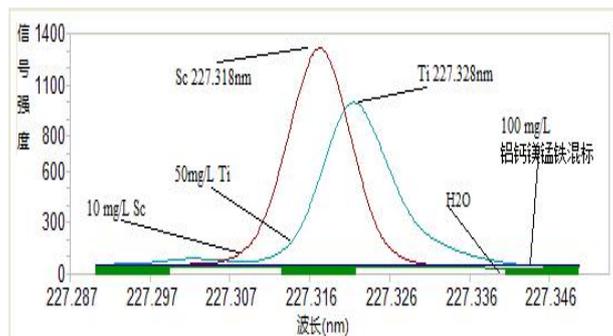


图8 Zr 327.926 nm 光谱干扰试验

共存组分对待测元素的部分谱线产生严重的光谱重叠干扰,在积分区域内元素测量峰与干扰峰两者互相重叠在一起无法有效分辨,所采集的光谱检测信号为干扰元素峰与待测元素峰的总和,如 Ti 227.328 nm 对 Sc 227.318 nm、Ti 364.268nm 对 Sc 364.279nm、Fe 256.027 nm 对 Sc 256.025 nm、Fe 357.259nm 对 Sc 357.253nm、Fe 437.449nm 对 Sc 437.446nm, 以及 Fe 323.452nm 对 Ti 323.452nm、Sc 336.127nm 对 Ti 336.121nm、Ti 228.618nm 对 Co 228.616nm、Fe 238.863nm 对 Co 238.892nm、]Fe 287.418nm 和 Ti 287.411nm 对 Ga 287.424nm、Fe 417.212nm 和 Fe 417.19nm 以及 Ti 417.191nm 对 Ga 417.206nm 均产生严重光谱重叠干扰,此类谱线均不能用作方法的分析线。见图 9、图 10。



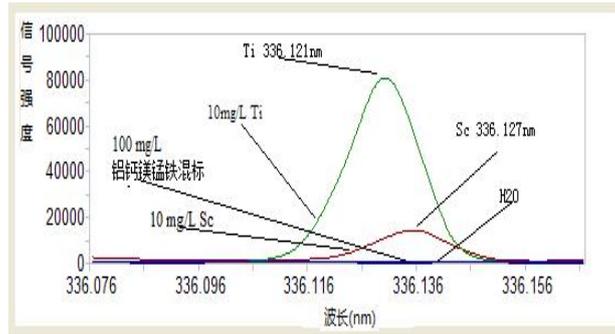


图9 Sc 227.318nm 光谱干扰试验

图10 Ti 336.121 nm 光谱干扰试验

A.2.3 校准曲线与检测下限

按 1.2 仪器工作条件测定系列校准标准溶液，以待测元素的谱线信号净强度为横坐标、浓度含量为纵坐标绘制校准曲线。并且，以零点的标准溶液作为基体试剂空白溶液，连续测定 11 次，以 3 倍标准偏差除以校准曲线斜率计算方法检出限。线性范围、线性回归方程和相关系数见表 4。

表 4 校准曲线的线性范围、线性回归方程和相关系数

Table 4 Linear range, linear regression equation and correlation coefficient of calibration curve

元素	波长/nm	线性范围 w/%	线性回归方程	相关系数 (r)
Ti	336.121	0.500~5.00	$y=164778.898x-67.3925$	0.99977
	334.941	0.500~5.00	$y=164179.767x+22.5854$	0.99983
Sc	361.384	0.005~0.500	$y=633939.700x+44.8933$	0.99998
	357.253	0.005~0.500	$y=380745.954x+553.7392$	0.99998
Zr	327.305	0.005~0.500	$y=51378.184x+42.0387$	0.99961
	343.823	0.005~0.500	$y=106668.374x-20.7464$	0.99944
Fe	239.562	1.00~10.0	$y=2321.62x+129.6450$	0.99950
	240.488	1.00~10.0	$y=1350.50x+23.5133$	0.99966
Mn	279.482	0.005~0.500	$y=6784.2392x+13.7623$	0.99980
	293.306	0.005~0.500	$y=34198.3241x+9.6905$	0.99920
Mg	202.582	1.00~10.0	$y=1263.01122x-5.8072$	0.99972
	285.213	1.00~10.0	$y=91002.4405x+10.4648$	0.99912
Cr	267.716	0.005~0.500	$y=41050.3560x+8.7560$	0.99976
	283.563	0.005~0.500	$y=81832.6979x+5.3120$	0.99961
Co	237.862	0.005~0.500	$y=359978x+386.3990$	0.99920
	238.892	0.005~0.500	$y=219472x+332.0940$	0.99968
Na	589.592	1.00~10.0	$y=51510.4374x+430.3914$	0.99660

结果表明校准曲线线性关系良好，相关系数 $r \geq 0.999$ ；元素检出限为较宽，完全满足检测需要。

A.2.4 精密度试验

采用本文 ICP-AES 法对任选的两个氯化提钛熔盐废渣样品分别进行 8 次独立溶解和测

定，见表 5。

表 5 精密度实验结果
Table 5 Results of precision test

样品 编号 Sample No.	元素 Element	波长 Wavelength nm	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	标准偏差 SD w/%	相对标准 偏差 RSD/%
1	Sc	361.384	0.0077,0.0077,0.0078,0.0085,0.0080,0.0077,0.0081,0.0083	0.008	0.0003	3.84
	Ti	323.904	1.0540,1.1410,1.0020, 1.0290,1.0630,1.0320,1.0870,1.0860	1.06	0.043	4.07
	Zr		0.0115,0.0116,0.0112, 0.0111,0.0111,0.0122,0.0116,0.0114	0.0115	0.0004	3.16
	Fe		8.0250,8.3430,8.1660, 8.0980,8.2360,8.0090,8.2280,8.1970	8.16	0.113	1.39
	Mn		1.0040 ,0.9903,1.0440, 0.9911,1.0440,0.9948,1.0000,1.0010	1.01	0.022	2.21
	Mg		5.3500,5.4440,5.3080, 5.3790,5.4800,5.2050,5.5020,5.4490	5.39	0.100	1.851
	Cr		0.0159,0.0159,0.0160,0.0150,0.0151,0.0147 ,0.0145,0.0161	0.015	0.0006	4.17
	Co		0.007, 0.007, 0.008, 0.006,0.006,0.008,0.007,0.008	0.007	0.0008	11.7
	Na		10.6100,10.4600,10.3400,10.4700,10.4100,10.2000 ,10.2200,10.3500	10.38	0.136	1.31
	2	Sc	361.384	0.0042,0.0042,0.0043, 0.0043,0.0044,0.0042,0.0042,0.0041	0.004	0.0001
Ti		323.904	0.3291,0.3550,0.3307,0.3536,0.3660,0.3539,0.3437,0.3458	0.347	0.014	3.92
Zr			0.0057,0.0060,0.0058, 0.0059,0.0058,0.0060,0.0063,0.0064	0.006	0.000247487	4.13
Fe			5.4690,5.5790,5.6590, 5.7310,5.8120,5.6370,5.4970,5.5330	5.61	0.118	2.11
Mn			0.5753,0.5937,0.6072,0.5325,0.5388,0.5295,0.5368,0.5405	0.557	0.031	5.50
Mg			2.2210,2.2290,2.2420, 2.2920,2.3290,2.2700,2.1970,2.2140	2.25	0.044	1.98
Cr			0.0346,0.0361, 0.0355, 0.0353,0.0331,0.0336,0.0337,0.0336	0.034	0.0011	3.18
Co			0.0021,0.0020,0.0021,0.0021,0.0024,0.0022,0.0018,0.0020	0.002	0.0004	8.27
Na			5.5950,5.6240,5.5900, 5.7090,5.6870,5.8460,5.5990,5.5170	5.64	0.101	1.78

结果可见，元素的含量水平 0.001%~0.50%的相对标准偏差（RSD，n=8）小于 9%，

含量水平, 0.50%~5.00%的相对标准偏差 (RSD, n=8) 小于 6%, 含量水平, 5.00%~10.0%的相对标准偏差 (RSD, n=8) 小于 2, %精密度良好。

A.2.5 准确度试验

2.5.1 回收率实验

选用 2 个氯化提钛熔盐废渣样品进行加标回收实验, 见表 6。

表 6 回收率实验

Table 6 Recovery test

元素	波长 /nm	样品 3 Sample 3				样品 4 Sample 4			
		测定值	加标量	测定总量	回收率	测定值	加标量	测定总量	回收率
		mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	%
Ti	334.941	1.13	4.00	5.08	98.8	0.380	3.00	3.35	99.0
Sc	361.384	0.008	0.40	0.389	95.28	0.004	0.10	0.103	99.0
Zr	327.305	0.012	0.40	0.409	99.28	0.006	0.10	0.104	98.0
Fe	240.488	8.16	2.00	10.07	95.5	5.63	2.00	7.58	97.5
Mn	259.373	1.01	4.00	4.95	98.5	0.557	3.00	3.51	98.4
Mg	285.213	5.49	2.00	7.40	95.5	2.34	2.00	4.29	97.5
Cr	267.716	0.016	0.40	0.390	93.5	0.001	0.10	0.101	100
Co	230.786	0.002	0.40	0.418	104	0.035	0.10	0.136	101
Na	589.592	10.37	2.00	12.37	100	5.71	2.00	7.74	102

结果可见, 方法的加标回收率为 97%~102%, 准确度高。

2.5.2 方法对照实验

按照本文 ICP-AES 法测定 4 个氯化提钛熔盐废渣样品, 分别与电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土矿石中 Sc (GB/T 17417.2-2010) 和硫酸铁铵滴定法测定铁矿石中 Ti (GB/T 6730.23-2006) 的分析结果进行对照, 结果对照一致, 表明本方法检测结果准确可靠。见表 7。

表 7 分析方法对照实验

w/%

Table 7 Comparison test of analytical method

w/%

元素 Element	样品 5 Sample 5		样品 6 Sample 6		样品 7 Sample 7		样品 8 Sample 8	
	Sc	Ti	Sc	Ti	Sc	Ti	Sc	Ti
	ICP-AES	0.016	0.998	0.055	2.40	0.182	4.79	0.284
GB/T 17417.2-2010	0.018	/	0.058	/	0.178	/	0.270	/
GB/T 6730.23-2006	/	1.03	/	2.45	/	4.82	/	3.59

A.3 结论

建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氯化提钛熔盐废渣中 0.001%~1.0% Sc 和 0.010%~5.0% Ti 的分析方法。样品采用 HF、H₂SO₄ 组合试剂快速完全溶解, 而且通过高温分解过量 H₂SO₄ 浓缩试液, 促使样品中 SiO₂ 基体以 SiF₄ 形式挥发逸出被完全除去、Cl⁻以

HCl 形式挥发逸出除去、CaO 基体部分以 CaSO₄ 形式被沉淀分离除去，同时溶液中残留的少量 H₂SO₄ 确保高浓度 Ti⁴⁺ 以 TiOSO₄ 形式稳定保存于低酸度介质中而不水解，因此方法有效地简化了前处理所制备测试溶液的组分构成以及大大降低了其盐度酸度水平，并且进一步采用基体匹配和同步背景校正的技术措施，结合优化分析谱线及其检测积分和背景校正区域，简单有效也消除了光谱重叠干扰、连续背景叠加和基体效应等因素的影响，改善了方法的检测性能，精密度、回收率、方法对照等验证实验表明方法精密度高，结果准确可靠，可为开发利用熔盐废渣中 Sc、Ti 资源提供检测技术支撑。