

202×-××-××实施

202×-××-××发布

镍合金化学分析方法 第11部分：硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、钴、铁、铝、钒、钛、铌和钨含量的测定 X射线荧光光谱法（常规法）

Methods for chemical analysis of nickel alloys - Part 11:Determination of silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel, copper, molybdenum, cobalt, iron, aluminum, vanadium, titanium, niobium and tungsten contents - X-Ray fluorescence spectrometry (routine method)

**(讨论稿)**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.40 CCS H 13

GB/T XXXX.11-202X

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

前 　言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是GB/T XXXX《镍合金化学分析方法》的第11部分。GB/T xxx已经发布了以下部分:

——第1部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：铝含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——第4部分：硅含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法；

——第5部分：钒含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第6部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

镍合金材料具备优良的耐高温、耐腐蚀、强度高、塑性和韧性好等诸多优异的材料，是国家工业发展重要战略金属原料之一。广泛应用于航空航天、核电、新能源、船舶、石化、电子、医疗等领域，尤其是在高端装备制造业占有特殊重要的地位，镍合金化学分析方法国际标准已经发布数十年，随着我国工业进步，对高端镍合金材料的生产和进出口需求增大，为此，将国际标准转化为国家标准，对助力有色工业发展升级和国内制造业发展具有重要意义。GB/T XXXX旨在建立一套完整且切实可行的检验镍合金中铬、磷、铌、钼、铝、钒、硅、钴、铜等元素的标准方法，转化以下国际标准：

——ISO 7592:2017镍合金 铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——ISO 9388:1992镍合金 磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——ISO 7530-7:1992镍合金 火焰原子吸收光谱分析第7部分：铝含量的测定；

——ISO 7530-8:1992镍合金 火焰原子吸收光谱分析第8部分：硅含量的测定；

——ISO 7530-9:1993镍合金 火焰原子吸收光谱分析第9部分：钒含量的测定；

——ISO 11435:2011镍合金 钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——ISO 7530:2015镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第1部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定；——ISO 22033:2011镍合金 铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——ISO 11436:1993镍和镍合金 总硼含量的测定 姜黄素分光光度法；

GB/T XXXX拟由12个部分组成：

——第1部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：铝含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：硅含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法；

——第5部分：钒含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第6部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第9部分：总硼含量的测定 姜黄素分光光度法；

——第10部分：痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法；

——第11部分：硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、钴、铁、铝、钒、钛、钨和铌含量的测定 X射线荧光光谱法（常规法）；

——第12部分：钽含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第13部分：氧、氮和氢含量的测定 惰性气体熔融-热导法或红外吸收法。

本文件可以促进我国镍合金检测技术的进步，与国际先进标准接轨，助力镍合金行业新材料新技术发展需求，填补我国在镍合金中多元素含量快速、无损测定化学分析方法的空白，为我国镍合金产业高质量发展提供技术支撑。

镍合金化学分析方法 第11部分:硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、钴、铁、铝、钒、钛、铌和钨含量的测定 X射线荧光光谱法（常规法）

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了用X射线荧光光谱法测定硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、钴、铁、铝、钒、钛、钨和铌的含量。

本文件适用于镍合金样品的分析。可以同时测定其中的14种元素，各元素的适用范围和测定范围见表1。

表1各元素的测定范围(待精密度试验最终确定）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 适用范围（质量分数）% | 定量范围（质量分数）% |
| Si | 0.020～4.0 | 0.02～3.6 |
| Mn | 0.005～5.4 | 0.050～5.4 |
| P | 0.0010～0.50 | 0.0050～0.040 |
| Cr | 0.050～30.0 | 1.00～23.0 |
| Ni | 20.00～100.0 | 20.00～99.6 |
| Cu | 0.0050～42.0 | 0.060～33.0 |
| Mo | 0.0030～32.0 | 0.03～27.9 |
| Co | 0.010～22.00 | 0.060～18.0 |
| Al | 0.010～4.90 | 0.080～4.90 |
| Fe | 0.050～60.0 | 0.5～54.0 |
| Ti | 0.010～5.00 | 0.020～3.50 |
| V | 0.0010～1.00 | 0.015～1.00 |
| Nb | 0.010～6.00 | 0.050～5.00 |
| W | 0.010～10.00 | 0.06～6.90 |
| 注1：测定范围为经过精密度实验验证的各元素定量范围，适用范围为仪器检测能力能够满足，并通过使用合适的标准物质/标准样品可进行扩展的元素含量范围。 | | |

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

JJG 810 波长色散X射线荧光光谱仪

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(ISO 14284:1996,IDT)

GB/T 6379.1 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/T 6379.2 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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GBT 36164 高合金钢 多元素含量的测定 X射线荧光光谱法(常规法)

ISO 17054:2010 Routine method for analysis of high alloysteel by x-ray fluoreScence spectrometry (XRF) by using a near-by technique

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

样品表面制备成洁净、平整的分析面，用X射线管发射的初级X射线照射激发分析样品，产生的次级X射线通过晶体色散后，探测器测量选择元素的特征波长对应的强度，根据未知试样的谱线强度值，从标准物质/标准样品制作的校正曲线计算得出未知试样的元素含量。还可通过测量相近的标准物质/标准样品获得结果，采用“接近技术法”计算得出未知试样的元素含量。

5 试剂

5.1 P10气体（90％的氩气和10％的甲烷的混合气体）用于流气正比计数器。

5.2 标准样品/标准物质

通常为有证参考物质（CRM）或参考物质（RM）。用于日常分析绘制校正曲线时，所选系列有证参考物质或参考物质中各分析元素含量应覆盖分析范围且有适当的梯度，参考物质应当覆盖所测元素的质量分数范围。每个元素至少使用三个参考物质，含量涵盖低中高水平，如果元素间存在基体效应，需要数学校正以计算元素间影响，则可能需要更多的校正物质；用于对仪器进行标准化漂移校正或者方法统计过程控制（SPC）时，所选标准样品/标准物质不一定是认证的，但应足够均匀，标准化选用的标准样品/标准物质至少应覆盖且接近校正曲线的上限和下限。

6 制样设备

研磨设备可采用砂盘或砂带研磨机，也可采用铣床、车床等。可选择的砂盘或砂带磨料有氧化铝、氧化锆和碳化硅等，不同的砂带磨料可能对相关的痕迹元素分析带来影响（见注2），研磨材质的粒度宜选用60目~180目，也可采用车削或铣削方式，刀具材质应适宜对样品进行机械加工。

注2：氧化铝、氧化锆和碳化硅磨料分别会影响到铝、锆和硅的检测分析

1. 仪器

顺序式或同时式波长色散光谱仪，应符合GB/T 16597和JJG 810所规定要求。对于镍合金须注意的要求。

7.1 X射线光管

高纯元素靶的X射线光管，推荐使用铑靶用于镍合金的分析。

7.2 分析晶体

为覆盖本标准中规定的所有元素，获得最优衍射能力，可使用平面晶体、弯面晶体或者合成晶体。

7.3 准直器

对于顺序型仪器，应选择合适的准直系统，以匹配轻元素（原子序数小于等于22）、重元素及元素含量范围。

7.4 探测器

流气或封闭正比类型计数器用于轻元素分析，闪烁计数器用于重元素分析，或串联使用两个不同的探测器来增加元素灵敏度。

7.5 真空系统

测量过程中，真空系统压强一般在30 Pa以下并保持恒定，对于轻元素应低于20Pa，提供给辐射会被空气吸收的元素的测定(例如,硅、磷、 硫)，通常该系统应当维持13 Pa(100µm Hg)或更小压力,并控制在±3 Pa(±20µm Hg)。

8 取样和制样

8.1 取样

参照GB/T 20066-2006 化学成分测定用试样的取样和制样方法。如若测铝，取样中避免加入纯铝。所取试样应具有代表性，匀质，不应出现缩孔、夹渣、裂纹或其它影响X荧光光谱分析检测的缺陷。试样的分析直径30mm-50mm，样品厚度不少于5mm。

8.2 制样

根据镍合金样品特性选用合适的制样设备，标样和试样的制备应在相同的制样条件下制备，经制备后的标样和试样，其光谱分析面应平整、均匀、清洁、粒度和纹路一致，无裂纹、夹杂、气孔等物理缺陷。试样表面有氧化层则磨削去皮0.5mm以上。磨样机加工时，宜采用平整度严格可控的机械自动化装置以保证样品分析面平整度和制备一致性，砂带粒度80-120目是适宜的，砂带速度25m/s-30m/s，磨削厚度不小于0.1m。铣样机加工时，应根据样品物理特性选择刀具，刀具转速和平移速度需要匹配以保证样品制备一致性。

9　仪器的准备

9.1 仪器工作环境

仪器的工作环境应满足 GB/T 16597。

9.2 仪器工作条件

X-射线光谱仪在测量之前应按仪器的要求使工作条件达到最优化，并在仪器稳定后使用。

10分析步骤

10.1　测量条件

根据仪器类型和镍合金试样的分析元素、共存元素及其含量变化范围，选择适合的仪器测量条件，包括元素谱线、晶体、准直器、探测器、滤光片、管电流、管电压、脉冲高度分布、测量时间等测量条件。

a) 光管电压、电流的选择应考虑测定谱线最低激发电压和光管的额定功率。

b) 用含量合适的有待测元素的标准物质确定元素的峰位角和脉冲高度分布。可通过准直器、晶体选择避免其他元素谱线干扰；通过脉冲高度分析器处理探测器给出的电脉冲信号强度和高含量Cr，Ni、Fe、Mn、Mo元素和高次线逃逸峰、晶体荧光，使测量强度在仪器测量范围内。

c)背景校正宜采用实测背景扣除法进行，背景点选择应远离共存元素的谱峰。

d)计数时间的选择与确定。计数时间取决于分析元素的含量和需要的分析精度，需要收集足够数量的计数,以使计数统计误差不会显著影响测量的重复性，计数率不得超过所用计数器最大线性计数率，镍合金元素测定一般在10s～40s。

e) 试样盒与试样匹配，试样盒面罩开口应能被试样分析面全部遮盖，测试样品时推荐使用样盒旋转方式，

f) 推荐使用的元素分析线、可选择使用的分光晶体、探测器及可能的干扰元素列入表2。

表2 元素分析线及可选择使用的分光晶体、探测器和可能的干扰元素

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 晶体 | 探测器 | 可能的干扰元素 |
| Si | Si K*α* | PET，InSb | FP，SP | W |
| Mn | Mn K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Cr, Fe |
| P | P K*α* | Ge111 | FP，SP | Mo, W，Cu, Nb，Y |
| Cr | Cr K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Mn，V |
| Ni | Ni K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Co, Cu，W |
| Cu | Cu Kβ | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Hf，Ta，W，Re |
| Mo | Mo K*α* | LiF200，LiF220 | SP，Sc | Nb，Y，Zr |
| Co | Co K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Ni，Fe，Hf |
| Al | Al K*α* | PET | FP，SP，Sc | Cr, Ti |
| Fe | Fe K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Mo，Mn，Nb |
| Ti | Ti K*α* | LiF200，LiF200 | FP，SP，Sc | Cu |
| V | V K*α* | LiF200，LiF220 | FP，SP，Sc | Ti，W |
| Nb | Nb K*α* | LiF200，LiF220 | SP，Sc | Zr, Mo，Y |
| W | W L*α* | LiF200，LiF220 | SP，Sc | Ni, Cu, Ta，Nb |

FP=流气正比，SP=封闭正比，Sc=闪烁

10.2　校正曲线的制定

在选定X射线荧光光谱仪的测量条件下，测量一系列镍合金标准物质的各分析元素的X射线荧光特征谱线强度，进行谱线重叠校正和基体效应校正，以待测元素的强度与相应元素含量关系制定校正曲线。一般以二次方程或一次方程的形式表达，见公式（1）。镍合金基体制定校正曲线常用校正模型为理论α系数法和基本参数法为基础的校正模型（见附录A）进行线性回归。推荐使用以基本参数法为基础的校正模型进行线性回归，以适用各类型镍合金含量范围。具体校正方法可参考各仪器型号的校正模型。

 ...................（1）

式中：

ω－试样元素的质量分数，结果以%表示；

Ii－各元素的X射线强度，单位为千计数率（kcps）；

a、 b、 c－系数（一次方程时，a=0）。

10.3　校正曲线正确性的确认

按照选定的测量条件，用X射线荧光仪测量与试样物理形态相似和化学成分相近的标准物质/标准样品，这些标准样品不能用于制作校正曲线，且至少覆盖每个元素校正范围的低、中、高点。以公式（3）判定分析值与认证值或标准值之间在统计上是否有显著差异。

 ...................（4）

式中：

－标准物质/标准样品中分析成分测量的平均值，以%表示；

*0* －标准物质/标准样品中分析成分的标准值，以%表示；

r－精密度共同试验确定的重复性限，以%表示；

R－精密度共同试验确定的再现性限，以%表示；

*n*－标准物质/标准样品的重复测定次数；

*S*－标准物质/标准样品中分析成分定值的标准偏差，以%表示；

*N*－标准物质/标准样品定值实验室个数。

10.4 试样分析

10.4.1 仪器的标准化

定期对仪器进行标准化确认，通常以固定镍合金标准物质/标准样品检查待测成分的X射线强度是否有显著变化来确认，若发生显著变化说明仪器发生漂移。当仪器出现漂移时，通过测量标准物质/标准样品的X射线强度对仪器进行漂移校正。可采用单点校正或两点校正。单点校正时使用一个标准物质/标准样品对X射线强度进行漂移校正，一般以公式（5）表示。其中，通过将标准化样品的曲线应对X射线强度代入Ic以及将标准化样品当下测量的X射线强度代入Ix，则可求得校正系数值。两点校正用设定在校正曲线两端的两个标准化样品进行漂移校正，一般以公式（6）表示。其中，通过将标准化样品的曲线应对X射线强度代入Ic以及将标准化样品当下测量的X射线强度代入Ix，则可求得校正系数α，β值。 校正的间隔时间可根据仪器的稳定性确定。

。

Ic =α • Ix ......................（5）

Ic =α • Ix + β ......................（6）

式中：

Ic — 未知样品校正后的X射线强度,单位为千计数率（kcps）；

Ix — 未知样品的测量X射线强度，单位为千计数率（kcps）；

， — 校正系数

10.4.2 标准化的确认

漂移校正后分析标准物质/标准样品，确认分析值应符合10.3的规定或在实验室的认可范围内。

10.4.3 试样的测量

按照选定的测量条件，用X-射线荧光光谱仪测量试样品中分析元素的荧光强度，依据校正曲线，计算出各元素的含量。

10.4.4 当试样的独立两次分析值之差未超过表3所列分析值允许差r时，取二者平均值为最终分析结果，若超过表3所列分析值允许差时，则应按附录C的规定流程来处理。

分析结果按照GB/T 8170规定修约。

10.4.5为了消除校正曲线没有覆盖的镍合金标准样品/标准物质的影响或改善（缩小）报告值的不确定度，可使用附录B(规范性）“接近技术法”（ISO17054:2010），对试样含量进行修正计算。

11 精密度

本文件的精密度数据是在2024年由8个实验室对14个分析元素的6个不同水平进行测定，对6个不同水平的样品进行共同分析试验结果，按GB/T 6379.1和GB/T 6379.2统计方法确定的精密度见表3，精密度试验原始数据见附录D。。

表3 精密度(待精密度试验最终确定） %（m/m）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 定量测定范围（质量分数） | 重复性限r | 再现性限R |
| Si | 0.020～3.60 |  |  |
| Mn | 0.0060～5.40 |  |  |
| P | 0.0020～0.040 |  |  |
| Cr | 2.00～28.00 |  |  |
| Ni | 23.00～99.60 |  |  |
| Cu | 0.060～42.00 |  |  |
| Mo | 1.80～27.50 |  |  |
| Co | 0.060～18.00 |  |  |
| Al | 0.080～6.50 |  |  |
| Fe | 1.50～31.50 |  |  |
| Ti | 0.200～3.50 |  |  |
| V | 0.015～0.400 |  |  |
| Nb | 0.090～5.30 |  |  |
| W | 0.060～10.00 |  |  |

* 1. 11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

a）识别样品、实验室和试验日期；

b）本文件编号；

c）结果与表示；

d）试验中观察到的异常现象；

e）在测量过程中注意到的任何特性和本文件中没有规定的，可能对试样和认证标准物质/标准样品的结果产生影响的任何操作。

附录A

（资料性）

校准模型

1.理论α系数法的校正模型数学表达式：

 …………………………………………（1）

 …………………………（2）

式中：

C为分析元素的浓度，%；

i为分析元素；

j为基体元素；

D为校准曲线的截距，%；

E为校准曲线的斜率（kcps/1%）;

R为分析曲线的净强度，kcps；

1+M为基体影响的校正项；

αi,j，γi,j为基体校正系数；

Li,j为分析线的重叠校正系数，只有经验系数，无理论系数。

2.基本参数（FP）法校正模型数学表达式：

 ………………（3）

式中：

i为分析元素；

j为基体元素；

Ci为分析元素的强度；

Di为校准曲线的截距；

Ei为校准曲线的斜率；

Ri为分析线的净强度

γi,j,k为元素j,k对元素i的交叉影响系数；

L为以浓度或强度为基础的光谱重叠校正系数；

Mi为基本参数校准模型使用基本校正项。

基本参数模型以实际测量条件为依据计算理论强度。仪器校准及基体影响的校正同时进行。光谱重叠校正系数（Li,j）是与所用仪器相关的经验校正系数，在校准数据转移使用时必须重新计算。

附录B

（规范性）

“接近技术”法

A.1 原理

由于本文件是常规方法，假定大多数用户已将其仪器针对各种典型种类的镍合金建立了校正曲线，覆盖了较宽的含量范围。为了消除校正曲线没有覆盖所有不同的镍合金种类的影响或进一步改善报告值的不确定度，可使用“接近技术”法。

A.2 方法

在上述校正曲线下，通过同时测量未知样品及同品种镍合金已知含量的样品（CRM或RM），能够对未知样品的含量进行修正计算（见A.3）。

注：当样品含量超过校正范围，但仍在适用范围内时，应注意确保检测器不会由于高强度而溢出，否则应重新校正覆盖此范围。

A.3 选用CRM或RM的原则

CRM或RM的选用应遵循一下原则：

1. 仅使用有资质的供应商提供的CRM或RM。
2. 如有可能，这些CRM或RM应与待测样品有相同的冶金过程（微观结构）。
3. 认定值后面要附计算的不确定度。
4. 未知样品和CRM或RM含量的接近程度是关键。一般来说，可使用下列原则：

1）主量元素（>1%）：CRM或RM的含量与待测样品相差不超过±10%

2）微量元素（>1%）：CRM或RM的含量与待测样品相差不超过±50%

A.4 试验结果校正示例

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准样品“目标样品” | | 差值  △C | 未知样品测量值 | 未知样品修正值 |
| 认证值 | 测量值 |
| Si | 1.10 | 1.15 | -0.05 | **1.07** | **1.02** |
| Mn | 0.50 | 0.46 | 0.04 | **0.44** | **0.48** |
| Cr | 22.13 | 22.23 | -0.10 | **21.24** | **21.14** |
| Ni | 30.83 | 30.98 | -0.15 | **30.80** | **30.65** |

通过测量相近的CRM或RM获得的结果来计算得出最终结果。根据CRM中各元素的认证值和测量值之间的差值进行校正。

附录B

（规范性）

试验结果验收程序图

从独立的重复结果开始

│X1-X2│≤r

是



否

再次测定X3

是

Xmax-Xmin≤1.2 r



否

再次测定X4

是

Xmax-Xmin≤1.3 r



否

= 中位值（X1，X2，X3，X4）

图A.1 试样分析结果验收程序图

附录D

(资料性）

精密度实验原始数据

精密度数据是在2024年由8家实验室对8个水平试样进行精密度共同试验，每个实验室重复性条件下独立测定3次。精密度试验所用试样组成列于表C.1。精密度试验结果的原始数据见表D.1-D14。

表D.1 硅元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  i | 水平j （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.2 锰元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j* （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.3 磷元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.4 铬元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.5 镍元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.6 铜元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.7 钼元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.8 钴元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.9 铝元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.10 铁元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.2 钛元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.12 钒元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.13 铌元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表D.14 钨元素的精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室  *i* | 水平*j*  （%） | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| A |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| B |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| D |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| E |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| F |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| G |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| H |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |