《铝土矿 铝硅铁含量的测定 近红外光谱法》团体标准制定编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

根据中国出入境检验检疫协会关于批准《铝土矿 铝硅铁含量的测定 近红外光谱法》等六项团体标准立项的通知》(中检协标〔2024〕6号)文件的要求，由中国检验认证集团河北有限公司起草制定本标准（立项号：P/CIQA-170-2024）。

1.2 主要起草过程

**牵头单位和起草单位：**中国检验认证集团河北有限公司

**主要参与单位：**XX,XX

**主要起草人：**XX,XX等。

整个工作的简要过程如下：

（1）立项、成立工作组

2024年1月，上报团标项目建议书、立项申请书。

2024年4月，中国出入境检验检疫协会下达了批准《铝土矿 铝硅铁含量的测定 近红外光谱法》等六项团体标准立项的通知。立项号：P/CIQA-170-2024。文件号：中检协标〔2024〕6号。

（2）标准起草

2024年4月~11月：起草小组查阅了现有铝土矿分析法、近红外光谱法应用于食品药品和石化等的有关标准、技术文献等资料。对资料进行整理汇总，初步制定项目实施计划，系统完整地进行了铝土矿品质快速测定 近红外光谱法的试验研究，完成了标准的技术内容起草实验；

2024年12月：完成了标准草案编写，并邀请其它实验室参加验证试验。

2025年1～3月：各协作实验完成验证试验。

2025年4月：完成标准文本的内部评审，起草工作，并形成征求意见稿。

（3）征求意见

（4）标准审查

2 标准制定依据、原则及国内外概况

2.1 起草标准的依据

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：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、 GB/T 29858-2013 分子光谱多元校正定量分系通则，进行团体标准《铝土矿 铝硅铁含量的测定 近红外光谱法》的制定，并且听取了国内有关产品生产企业、管理部门和检测机构等专家的意见。

2.2 起草标准的原则

注重分析方法所采用检测手段的先进性和主流技术发展趋势，本标准使用了近红外光谱法，即仪器法的检测内容。参考国内外先进标准，充分考虑检测技术发展要求与国内铝土矿检测技术趋势的一致性。同时充分考虑了满足国家法律法规，没有与现行法规和其他强制性标准冲突。

2.3 国内外标准概况

目前国内标准有YS/T 575.1-2007《铝土矿石化学分析方法 第1部分：氧化铝含量的测定 EDTA滴定法》、YS/T 575.3-2007《铝土矿石化学分析方法 第3部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝光度法》、YS/T 575.4-2007《铝土矿石化学分析方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》和YS/T 575.23-2021《铝土矿石化学分析方法 第23部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》。但这些方法实验步骤复杂、劳动强度大、对操作人员的技术水平要求较高、仪器昂贵、耗时长。

近红外光谱分析技术具有分析速度快、非破坏性、样品适应性广、可同时测定多项指标等优势已被广泛应用于农产品、生物医药、生命科学及石油化工等领域。如：GB/T 24871-2010 《粮油检验 小麦粉粗蛋白质含量测定 近红外法》、GB/T 41442-2022《山羊绒净绒率试验方法 近红外光谱法》、GB/T 41366-2022《畜禽肉品质检测 水分、蛋白质、脂肪含量的测定 近红外法》。但由于铝土矿由多种矿物组成，是一种成分非常复杂的混合物，不同矿区的铝土矿成分和结构差异大，建立通用标准模型难度大，现有铝土矿品质检测技术虽有多篇论文发表和专利授权，但多处于实验室研究阶段，没有标准支撑。

3 制定标准的必要性和意义

铝土矿作为铝工业的关键基石，在我国经济与工业体系中占据着举足轻重的地位，但我国铝土矿储量有限，且对外依存度很高，深入研究铝土矿有助于更高效地开发国内资源，优化开采技术，降低开采成本，减少对进口的依赖，提升资源自主保障能力，维护国家资源安全。同时，铝在建筑、交通、电子等领域有广泛的应用，研究铝土矿能促进铝土矿选矿、冶炼技术创新，提高铝产品质量与生产效率，降低能耗和污染，推动铝工业绿色、可持续发展，为相关产业提供优质原料。为充分有效地利用铝土矿资源，在开采、加工、利用等各个环节，都需要对其品质进行分析、控制。传统分析方法是在现场采样结束后，经制样后送实验室依据不同分析方法检测，这种方式用时长，成本高，且无法实时在线检测。而在铝土矿贸易中，除了精确测定主元素等指标用于结算之外，还需要对品质实时了解以指导取样方案的制定，测定取样精密度等。以上要求都对铝土矿的快速检测方法提出了具体要求。因此为满足绿色开采、综合开发、节能环保等需求，实现铝土矿产业、技术及模式的创新，研究高准确度的铝土矿品质快速分析方法尤为迫切。

以铝土矿取样标准GB/T 25945-2010为例：标准要求，在取样开始后，要连续测定多个份样的铝含量，以此来调整后续的取样方案。如果按照传统方法，制样送实验室采用XRF或化学分析方法检测，耗时长。这就导致此标准不能满足港口卸货要求，以至于此标准完全无法实施。而此标准提出的现场检测方法完全能够满足此标准的要求。

近红外光谱分析技术是通过建立待测物质光谱与其成分间关系的数学模型，从而实现物质快速检测的分析方法，具有分析速度快、可同时测定多项指标等优势，已被广泛应用于农产品、生物医药、生命科学及石油化工等领域。但由于铝土矿由多种矿物组成，是一种成分非常复杂的混合物，不同矿区的铝土矿成分和结构差异大，建立通用标准模型难度大，现有铝土矿品质检测技术虽有多篇论文发表和专利授权，但多处于实验室研究阶段，没有标准支撑。通过近红外光谱法对铝土矿品质参数的测定，可实现品质现场、在线、实时快速检测，为采样方案精确制定调整，精密度实时测定等提供参考，弥补铝土矿相关标准的不足，填补部分标准空白。

鉴于此，本项目拟研究基于近红外光谱技术的铝土矿在线分析方法。综合了矿物学、材料学和光谱学等多门学科，研究方向新颖，研究成果可实现铝土矿品质指标的快速分析，为铝土矿品质的在线检测提供技术支持，具有广阔的应用前景。同时，可有效减少过高估算子样方差而增加取样单元和单元子样数量，从而减少人力物力的资源浪费，提高检验检测市场活力，促进检验检测事业的公平性和公正性，促进市场贸易进一步发展。

4 标准起草内容及试验报告

本标准起草了铝土矿 铝硅铁含量的测定 近红外光谱法的内容。

开展光谱数据采集中铝土矿样本状态与光谱分析仪参数设置的试验。对原始数据开展了清洗、去噪和降维处理等条件的试验，确保高质量的获取有效特征信息。近红外光照射到铝土矿样品表面，矿物内部的化学键在特定波长范围内吸收能量，产生特征吸收峰，例如三水铝石（γ-Al(OH)₃）和一水铝石（γ-AlO(OH)）的 O–H 振动模式在1400 nm和2200 nm附近具有显著吸收。采用漫反射近红外光谱采集样品的光谱数据，结合光谱预处理（如去噪、平滑、降维）优化数据质量。利用偏最小二乘回归（PLSR）、支持向量回归（SVR）及基于U-Net结构的深度学习等方法，构建光谱特征与铝土矿成分含量之间的线性或非线性映射模型（校正模型），实现氧化铝（Al2O3）、二氧化硅（SiO2）和氧化铁（Fe2O3）的快速、无损定量分析。为确保校正模型的准确性，进行验证样品的预测值与品质指标的对比。实现铝土矿品质快速、高准确度的检测，满足铝土矿品质监控的实时性要求。本标准试验报告见附录A。

5 验证实验

本标准制定时，为科学地确定近红外光谱法的精密度内容，邀请了中国检验认证集团河北有限公司、中国矿业大学、石家庄海关技术中心，对6个不同含量氧化铝、二氧化硅和氧化铁的铝土矿样品进行了验证试验。按照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》进行统计、计算。验证实验报告见附录B。

6 与国内其它法律、法规的关系

GB/T 2007.3《散装矿产品取样、制样通则 评定品质波动试验方法》和GB/T 2009《散装矾土取样、制样方法》中均规定在制定采样方案前，需要进行采样精密度核验和偏倚试验。目前检验市场由于时效的要求，没有实现在采样前对货物进行前期的精密度核验和偏倚试验，所以如果执行该标准，可以使目前检验检测活动能够满足现在GB/T 2007.3和GB/T 2009的相关要求，使得铝土矿采样活动满足国家相关标准的要求。

本标准起草的目的是利用现代近红外光谱分析技术，建立一套快速、准确、有效的适合铝土矿质量快速评定的分析体系。提高检测时效，减少检测过程中人为因素的干扰。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。

7 与国际、国外同类标准水平的对比情况

目前，未检索到现行有效的相关国内外标准，亦未见正式出版的相关国家的标准。

近红外光谱分析技术具有分析速度快、准确、样品无需预处理，可同时测定多项指标等诸多优势，适合铝土矿品质快速评定。

8 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与国家和行业有关的方针、政策、规定、法律和法规是协调一致的。

9 重大意见分歧的处理意见和结果

无重大意见分歧。

10 征求意见汇总

附录A 标准制订试验报告

1. **A.1主要仪器和试剂**

**A.1.1 近红外光谱仪**

仪器应具有漫反射模式，其谱区范围为900–2450 nm（12900/cm-4000/cm），光谱分辨率（FWHM）≥6.2 nm，信噪比≥13000:1，波长重复性≤0.2nm，仪器应具备自检功能。或可采用满足上述光谱性能要求的其他同类设备。

**A.1.2 化学计量软件**

与近红外光谱仪匹配的化学计量学软件，含有偏最小二乘法(PLS)多元校正算法，具有近红外光谱数据的收集、存储分析和计算功能,采用马氏距离或欧式距离判断样品的异常性以保障校正模型预测的可靠性和异常样品的识别。

**A.1.3 样品杯**

与近红外光谱仪配套的石英样品杯。

**A.1.4 样品研磨、粉碎设备**

选择适当的研磨或粉碎设备，按标准GB/T 2009《散装矾土取样、制样方法》中的规定制备粒度要求为0.180mm的铝土矿样品。

采用标准化的制备流程确保待测试样的制备与验证样品的制备保持一致。

样品制备后应尽快检测，防止性质变化影响光谱真实性。

校正样品和验证样品的需具有代表性，涵盖各种影响因素，如考虑：

（1）样品的硅铝铁范围应覆盖待测样品的预期检测范围；

（2）需考虑地质成因的不同；

（3）加工工艺、储存条件、物理状态（粒度、湿度、氧化程度）；

（4）仪器差异。

1. **A.2实验方法**

**A.2.1 校正模型的构建与验证**

A.2.1.1样品收集

本标准按照铝土矿国别所收集的铝土矿样品氧化铝（Al2O3）的测定范围在31.1%～57.66%，二氧化硅（SiO2）的测定范围在0.23%～21.29%，氧化铁（Fe2O3）的测定范围在4.19%～36.52%的铝土矿样本。参考值采用标准方法YS/T 575.1 -2007《铝土矿石化学分析方法 第1部分：氧化铝含量的测定 EDTA滴定法》、YS/T 575.3-2007《铝土矿石化学分析方法 第3部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝光度法》、YS/T 575.4-2007《铝土矿石化学分析方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》和YS/T 575.23-2021《铝土矿石化学分析方法 第23部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》进行测定，共收集校正样品集500条数据，验证样品集100条数据。根据为了保证检测结果的准确度，尽量通过模型内插预测煤质信息。铝土矿样品国别分布见表A.1。

1. 表A.1铝土矿样品国别分布表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 国别名称 | 铝土矿样品数量（个） |
| 1 | 澳大利亚 | 91 |
| 2 | 巴西 | 85 |
| 3 | 几内亚 | 78 |
| 4 | 加纳 | 65 |
| 5 | 马来西亚 | 70 |
| 6 | 土耳其 | 58 |
| 7 | 印度 | 52 |
| 8 | 越南 | 50 |
| 9 | 自送样 | 51 |

为保证校正模型预测的精确度，本标准采用欧氏距离法对异常值进行识别并剔除。本标准利用标准正态（SNV）对光谱数据进行处理，以消除铝土矿颗粒不均导致的光谱数据噪声。使用基于U-Net架构的深度学习网络进行NIRS分析。如图A.1所示，该模型由权重参数共享模块和多任务输出模块组成，共享特征提取模块基于U-Net架构，包含编码路径和解码路径：编码路径通过卷积层和最大池化层逐步提取高层次特征，每次卷积后使用ReLU激活函数进行非线性变换，增强特征表达能力；解码路径则利用转置卷积进行上采样，逐步恢复特征图的空间维度，并通过跳跃连接融合不同层次的特征信息，避免下采样过程中细节信息的丢失。在跳跃连接时，引入CBAM注意力机制，使网络能够专注于浅层输入中的特定波长信息，增强特征的表征能力。另外，在解码路径上加入了两个跳跃连接，通过转置卷积上采样后与最后一层的特征图进行拼接。具体而言，解码路径最后一步的特征图由四部分组成：预处理后的光谱数据经两次卷积和CBAM模块输出；第四步解码路径下转置卷积上采样输出；第二步和第三步解码路径输出特征图分别经转置卷积后得到的两部分。多任务输出模块由四个独立的多层感知机组成，每个任务具有不同的全连接权重参数，对不同的任务分别训练回归器，并行输出的挥发分、全硫和发热量测定值。

图A.1 基于U-Net架构的深度学习模型示意图

 模型参数设置：初始学习率设置为0.001，并采用ReduceLROnPlateau学习率衰减策略，使用剩余20%样本的损失值动态调整学习率。每步训练输入至网络中的批量大小设置为32，最大迭代轮数设置为100。

A.2.1.2 校正模型的验证

利用建立的模型对验证集的铝土矿品质进行预测，并与参考值进行比较，结果见表A.2、A.3、A.4。通过对表A.2至表A.4的数据进行统计分析，绘制参考值-近红外预测值散点图，越接近X=Y的参考线，预测效果越好，见图A.2。计算模型预测值标准偏差（SEP）与决定系数（），见表A.5，确保结果满足标准的要求。随机选择一个试验样本，进行重复性实验和再现性实验。采用模型重复测定5次，再第二天重复测定5次，三氧化二铁（Fe2O3）测定结果见表A.6。结果表明，该模型重复性和再现性均符合参考检测标准的要求。

1. 表A.2 验证集铝土矿三氧化二铝（Al2O3）参考值、预测值、残差和偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 参考值/% | 预测值/% | 残差/% | 偏差(绝对值)/% |
| 1 | 45.01 | 45.288296 | 0.278296 | 0.278296 |
| 2 | 42.14 | 41.35795 | -0.782050 | 0.782050 |
| 3 | 41.95 | 41.423954 | -0.526046 | 0.526046 |
| 4 | 49.64 | 49.58338 | -0.056620 | 0.056620 |
| 5 | 44.22 | 42.409836 | -1.810164 | 1.810164 |
| 6 | 50.39 | 49.52852 | -0.861480 | 0.861480 |
| 7 | 41.12 | 41.1883 | 0.068300 | 0.068300 |
| 8 | 43.48 | 42.212875 | -1.267125 | 1.267125 |
| 9 | 52.49 | 52.236282 | -0.253718 | 0.253718 |
| 10 | 45.34 | 43.545403 | -1.794597 | 1.794597 |
| 11 | 52.64 | 51.95816 | -0.681840 | 0.681840 |
| 12 | 41.09 | 40.527557 | -0.562443 | 0.562443 |
| 13 | 43.02 | 42.25023 | -0.769770 | 0.769770 |
| 14 | 42.96 | 41.975235 | -0.984765 | 0.984765 |
| 15 | 42.7 | 41.236412 | -1.463588 | 1.463588 |
| 16 | 42.87 | 41.81673 | -1.053270 | 1.053270 |
| 17 | 43.64 | 42.201736 | -1.438264 | 1.438264 |
| 18 | 45.78 | 43.562317 | -2.217683 | 2.217683 |
| 19 | 50.06 | 50.04547 | -0.014530 | 0.014530 |
| 20 | 50.09 | 50.058773 | -0.031227 | 0.031227 |
| 21 | 42.66 | 42.696632 | 0.036632 | 0.036632 |
| 22 | 43.61 | 42.58355 | -1.026450 | 1.026450 |
| 23 | 45.24 | 44.929386 | -0.310614 | 0.310614 |
| 24 | 40.95 | 40.83453 | -0.115470 | 0.115470 |
| 25 | 52.5 | 52.908318 | 0.408318 | 0.408318 |
| 26 | 41.69 | 41.024918 | -0.665082 | 0.665082 |
| 27 | 43.4 | 42.321175 | -1.078825 | 1.078825 |
| 28 | 54.95 | 54.629204 | -0.320796 | 0.320796 |
| 29 | 41.92 | 41.439682 | -0.480318 | 0.480318 |
| 30 | 44.57 | 43.050743 | -1.519257 | 1.519257 |
| 31 | 43.58 | 41.92714 | -1.652860 | 1.652860 |
| 32 | 42.25 | 41.353485 | -0.896515 | 0.896515 |
| 33 | 42.66 | 41.161545 | -1.498455 | 1.498455 |
| 34 | 43.2 | 41.706093 | -1.493907 | 1.493907 |
| 35 | 40.74 | 40.579872 | -0.160128 | 0.160128 |
| 36 | 42.64 | 41.606712 | -1.033288 | 1.033288 |
| 37 | 53.4 | 53.112778 | -0.287222 | 0.287222 |
| 38 | 44.7 | 43.51258 | -1.187420 | 1.187420 |
| 39 | 42.07 | 41.15419 | -0.915810 | 0.915810 |
| 40 | 42.16 | 41.60296 | -0.557040 | 0.557040 |
| 41 | 46.22 | 44.515663 | -1.704337 | 1.704337 |
| 42 | 42.46 | 41.28909 | -1.170910 | 1.170910 |
| 43 | 52.94 | 53.532627 | 0.592627 | 0.592627 |
| 44 | 41.12 | 40.286514 | -0.833486 | 0.833486 |
| 45 | 55.08 | 54.358883 | -0.721117 | 0.721117 |
| 46 | 44.4 | 42.62957 | -1.770430 | 1.770430 |
| 47 | 50.86 | 51.829956 | 0.969956 | 0.969956 |
| 48 | 40.98 | 40.60408 | -0.375920 | 0.375920 |
| 49 | 45.18 | 45.09868 | -0.081320 | 0.081320 |
| 50 | 42.52 | 41.83499 | -0.685010 | 0.685010 |
| 51 | 44.76 | 42.478302 | -2.281698 | 2.281698 |
| 52 | 54.58 | 53.337357 | -1.242643 | 1.242643 |
| 53 | 52.03 | 52.296337 | 0.266337 | 0.266337 |
| 54 | 46.2 | 43.95708 | -2.242920 | 2.242920 |
| 55 | 53.48 | 53.45695 | -0.023050 | 0.023050 |
| 56 | 40.54 | 40.122124 | -0.417876 | 0.417876 |
| 57 | 47.76 | 46.823578 | -0.936422 | 0.936422 |
| 58 | 51.01 | 50.812134 | -0.197866 | 0.197866 |
| 59 | 42.42 | 41.59384 | -0.826160 | 0.826160 |
| 60 | 53.34 | 52.12904 | -1.210960 | 1.210960 |
| 61 | 43.67 | 42.847923 | -0.822077 | 0.822077 |
| 62 | 47.08 | 47.480736 | 0.400736 | 0.400736 |
| 63 | 45.11 | 42.776917 | -2.333083 | 2.333083 |
| 64 | 44.96 | 44.59473 | -0.365270 | 0.365270 |
| 65 | 40.84 | 40.74653 | -0.093470 | 0.093470 |
| 66 | 52.88 | 53.530716 | 0.650716 | 0.650716 |
| 67 | 51.54 | 50.69372 | -0.846280 | 0.846280 |
| 68 | 53.98 | 52.96276 | -1.017240 | 1.017240 |
| 69 | 43.88 | 42.67002 | -1.209980 | 1.209980 |
| 70 | 42.92 | 41.404625 | -1.515375 | 1.515375 |
| 71 | 43.58 | 41.462006 | -2.117994 | 2.117994 |
| 72 | 41.89 | 40.917927 | -0.972073 | 0.972073 |
| 73 | 38.96 | 39.279945 | 0.319945 | 0.319945 |
| 74 | 43.06 | 43.123856 | 0.063856 | 0.063856 |
| 75 | 40.78 | 40.44387 | -0.336130 | 0.336130 |
| 76 | 40.1 | 40.54425 | 0.444250 | 0.444250 |
| 77 | 40.41 | 40.32393 | -0.086070 | 0.086070 |
| 78 | 41.56 | 40.632187 | -0.927813 | 0.927813 |
| 79 | 50.47 | 49.54709 | -0.922910 | 0.922910 |
| 80 | 50.02 | 49.660625 | -0.359375 | 0.359375 |
| 81 | 40.94 | 41.019714 | 0.079714 | 0.079714 |
| 82 | 44.51 | 44.389107 | -0.120893 | 0.120893 |
| 83 | 41.74 | 40.93048 | -0.809520 | 0.809520 |
| 84 | 42.39 | 41.413063 | -0.976937 | 0.976937 |
| 85 | 50.36 | 49.767277 | -0.592723 | 0.592723 |
| 86 | 41.74 | 41.175293 | -0.564707 | 0.564707 |
| 87 | 45.6 | 43.342064 | -2.257936 | 2.257936 |
| 88 | 42.01 | 41.86297 | -0.147030 | 0.147030 |
| 89 | 40.64 | 40.57043 | -0.069570 | 0.069570 |
| 90 | 45.2 | 42.80686 | -2.393140 | 2.393140 |
| 91 | 44.47 | 42.472996 | -1.997004 | 1.997004 |
| 92 | 42.29 | 41.233227 | -1.056773 | 1.056773 |
| 93 | 53.18 | 53.113758 | -0.066242 | 0.066242 |
| 94 | 41.14 | 41.230095 | 0.090095 | 0.090095 |
| 95 | 50.7 | 50.432823 | -0.267177 | 0.267177 |
| 96 | 41.72 | 41.349754 | -0.370246 | 0.370246 |
| 97 | 43.64 | 41.225494 | -2.414506 | 2.414506 |
| 98 | 40.02 | 40.468872 | 0.448872 | 0.448872 |
| 99 | 42.24 | 41.609047 | -0.630953 | 0.630953 |
| 100 | 44.44 | 42.31384 | -2.126160 | 2.126160 |

1. 表A.3 验证集铝土矿二氧化硅（SiO2）参考值、预测值、残差和偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 参考值/% | 预测值/% | 残差/% | 偏差(绝对值)/% |
| 1 | 4.12 | 2.601474 | -1.518526 | 1.518526 |
| 2 | 2.7 | 2.5795133 | -0.120487 | 0.120487 |
| 3 | 3.82 | 2.6436684 | -1.176332 | 1.176332 |
| 4 | 9.04 | 8.808268 | -0.231732 | 0.231732 |
| 5 | 1.55 | 2.1226883 | 0.572688 | 0.572688 |
| 6 | 3.11 | 2.595867 | -0.514133 | 0.514133 |
| 7 | 5.22 | 3.3231168 | -1.896883 | 1.896883 |
| 8 | 2.12 | 2.7028153 | 0.582815 | 0.582815 |
| 9 | 8.7 | 8.1969595 | -0.503040 | 0.503040 |
| 10 | 1.52 | 2.2031956 | 0.683196 | 0.683196 |
| 11 | 8.18 | 7.825045 | -0.354955 | 0.354955 |
| 12 | 1.89 | 2.1174488 | 0.227449 | 0.227449 |
| 13 | 3.94 | 3.415037 | -0.524963 | 0.524963 |
| 14 | 2.01 | 2.5157814 | 0.505781 | 0.505781 |
| 15 | 1.7 | 2.4794126 | 0.779413 | 0.779413 |
| 16 | 1.54 | 1.7588985 | 0.218899 | 0.218899 |
| 17 | 1.78 | 2.5139308 | 0.733931 | 0.733931 |
| 18 | 1.8 | 2.2906423 | 0.490642 | 0.490642 |
| 19 | 7.3 | 7.825261 | 0.525261 | 0.525261 |
| 20 | 7.68 | 8.088656 | 0.408656 | 0.408656 |
| 21 | 5.79 | 6.364075 | 0.574075 | 0.574075 |
| 22 | 1.48 | 2.2761436 | 0.796144 | 0.796144 |
| 23 | 3.7 | 2.5979505 | -1.102050 | 1.102050 |
| 24 | 2.45 | 2.3821414 | -0.067859 | 0.067859 |
| 25 | 9.22 | 8.820587 | -0.399413 | 0.399413 |
| 26 | 2.77 | 2.401303 | -0.368697 | 0.368697 |
| 27 | 2.54 | 2.4645586 | -0.075441 | 0.075441 |
| 28 | 6.26 | 6.179615 | -0.080385 | 0.080385 |
| 29 | 1.68 | 2.1434548 | 0.463455 | 0.463455 |
| 30 | 1.96 | 2.3191278 | 0.359128 | 0.359128 |
| 31 | 2.86 | 3.0631356 | 0.203136 | 0.203136 |
| 32 | 6.28 | 6.334633 | 0.054633 | 0.054633 |
| 33 | 2.74 | 2.8792393 | 0.139239 | 0.139239 |
| 34 | 2.5 | 2.685186 | 0.185186 | 0.185186 |
| 35 | 2.36 | 2.4909422 | 0.130942 | 0.130942 |
| 36 | 2.72 | 2.7008433 | -0.019157 | 0.019157 |
| 37 | 8.66 | 9.1612015 | 0.501202 | 0.501202 |
| 38 | 4.81 | 4.813551 | 0.003551 | 0.003551 |
| 39 | 3.26 | 3.0925865 | -0.167414 | 0.167414 |
| 40 | 1.96 | 3.2065876 | 1.246588 | 1.246588 |
| 41 | 4.71 | 4.987928 | 0.277928 | 0.277928 |
| 42 | 2.18 | 2.979377 | 0.799377 | 0.799377 |
| 43 | 9.06 | 9.170251 | 0.110251 | 0.110251 |
| 44 | 2.24 | 2.3141377 | 0.074138 | 0.074138 |
| 45 | 6.16 | 7.079091 | 0.919091 | 0.919091 |
| 46 | 2.02 | 2.5609288 | 0.540929 | 0.540929 |
| 47 | 6.7 | 8.571796 | 1.871796 | 1.871796 |
| 48 | 2.08 | 2.0359647 | -0.044035 | 0.044035 |
| 49 | 4.24 | 2.6466072 | -1.593393 | 1.593393 |
| 50 | 3.95 | 3.3213599 | -0.628640 | 0.628640 |
| 51 | 2.52 | 2.4304028 | -0.089597 | 0.089597 |
| 52 | 5.07 | 6.359746 | 1.289746 | 1.289746 |
| 53 | 8.86 | 8.5058155 | -0.354184 | 0.354184 |
| 54 | 2.08 | 2.628706 | 0.548706 | 0.548706 |
| 55 | 8.74 | 9.060433 | 0.320433 | 0.320433 |
| 56 | 2.72 | 2.350491 | -0.369509 | 0.369509 |
| 57 | 3.3 | 2.1210992 | -1.178901 | 1.178901 |
| 58 | 6.24 | 6.548095 | 0.308095 | 0.308095 |
| 59 | 1.85 | 2.598888 | 0.748888 | 0.748888 |
| 60 | 8.35 | 9.081599 | 0.731599 | 0.731599 |
| 61 | 3.79 | 2.7510936 | -1.038906 | 1.038906 |
| 62 | 16.6 | 12.574701 | -4.025299 | 4.025299 |
| 63 | 0.94 | 2.0208223 | 1.080822 | 1.080822 |
| 64 | 1.78 | 2.2391896 | 0.459190 | 0.459190 |
| 65 | 2.55 | 2.646157 | 0.096157 | 0.096157 |
| 66 | 9.13 | 9.121986 | -0.008014 | 0.008014 |
| 67 | 6.22 | 6.7056036 | 0.485604 | 0.485604 |
| 68 | 8.7 | 8.968948 | 0.268948 | 0.268948 |
| 69 | 2.1 | 2.62498 | 0.524980 | 0.524980 |
| 70 | 2.69 | 3.5580318 | 0.868032 | 0.868032 |
| 71 | 1.88 | 2.9168382 | 1.036838 | 1.036838 |
| 72 | 2.33 | 2.3824744 | 0.052474 | 0.052474 |
| 73 | 4.48 | 4.378433 | -0.101567 | 0.101567 |
| 74 | 7.58 | 6.4928994 | -1.087101 | 1.087101 |
| 75 | 4.24 | 3.7310514 | -0.508949 | 0.508949 |
| 76 | 5.4 | 2.6152325 | -2.784768 | 2.784768 |
| 77 | 2.36 | 2.146982 | -0.213018 | 0.213018 |
| 78 | 4.7 | 2.7586348 | -1.941365 | 1.941365 |
| 79 | 2.39 | 2.2557435 | -0.134257 | 0.134257 |
| 80 | 6.76 | 7.661174 | 0.901174 | 0.901174 |
| 81 | 5.4 | 5.5915127 | 0.191513 | 0.191513 |
| 82 | 4.15 | 5.952795 | 1.802795 | 1.802795 |
| 83 | 2.81 | 2.4286835 | -0.381317 | 0.381317 |
| 84 | 1.92 | 2.7964559 | 0.876456 | 0.876456 |
| 85 | 2.66 | 2.4195464 | -0.240454 | 0.240454 |
| 86 | 2.76 | 2.655249 | -0.104751 | 0.104751 |
| 87 | 2.01 | 2.492633 | 0.482633 | 0.482633 |
| 88 | 4.32 | 5.1534133 | 0.833413 | 0.833413 |
| 89 | 3.76 | 2.5667872 | -1.193213 | 1.193213 |
| 90 | 2.22 | 2.0339828 | -0.186017 | 0.186017 |
| 91 | 1.59 | 2.253941 | 0.663941 | 0.663941 |
| 92 | 1.56 | 2.3274927 | 0.767493 | 0.767493 |
| 93 | 6.97 | 7.3346505 | 0.364651 | 0.364651 |
| 94 | 2.64 | 2.7159505 | 0.075950 | 0.075950 |
| 95 | 6.32 | 6.6594186 | 0.339419 | 0.339419 |
| 96 | 2.58 | 2.8093033 | 0.229303 | 0.229303 |
| 97 | 2.2 | 2.052714 | -0.147286 | 0.147286 |
| 98 | 3.3 | 2.3955123 | -0.904488 | 0.904488 |
| 99 | 5.84 | 3.7549944 | -2.085006 | 2.085006 |
| 100 | 2.19 | 1.8871218 | -0.302878 | 0.302878 |

1. 表A.4 验证集铝土矿三氧化二铁（Fe2O3）参考值、预测值、残差和偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 参考值/% | 预测值/% | 残差/% | 偏差(绝对值)/% |
| 1 | 22.19 | 22.709448 | 0.519448 | 0.519448 |
| 2 | 27.83 | 28.43515 | 0.605150 | 0.605150 |
| 3 | 27.82 | 28.077219 | 0.257219 | 0.257219 |
| 4 | 18.57 | 18.888086 | 0.318086 | 0.318086 |
| 5 | 26.56 | 27.353754 | 0.793754 | 0.793754 |
| 6 | 16.38 | 17.350466 | 0.970466 | 0.970466 |
| 7 | 26.68 | 27.921804 | 1.241804 | 1.241804 |
| 8 | 26.82 | 26.796612 | -0.023388 | 0.023388 |
| 9 | 10.48 | 11.159909 | 0.679909 | 0.679909 |
| 10 | 24.72 | 25.504198 | 0.784198 | 0.784198 |
| 11 | 11.14 | 11.914861 | 0.774861 | 0.774861 |
| 12 | 29.72 | 29.760668 | 0.040668 | 0.040668 |
| 13 | 24.72 | 25.797915 | 1.077915 | 1.077915 |
| 14 | 27.26 | 27.39422 | 0.134220 | 0.134220 |
| 15 | 28.06 | 28.827703 | 0.767703 | 0.767703 |
| 16 | 26.76 | 28.008413 | 1.248413 | 1.248413 |
| 17 | 26.82 | 27.068962 | 0.248962 | 0.248962 |
| 18 | 23.36 | 25.027325 | 1.667325 | 1.667325 |
| 19 | 18.56 | 17.653276 | -0.906724 | 0.906724 |
| 20 | 17.4 | 18.507257 | 1.107257 | 1.107257 |
| 21 | 23.02 | 22.910818 | -0.109182 | 0.109182 |
| 22 | 27.76 | 26.871956 | -0.888044 | 0.888044 |
| 23 | 22.26 | 23.041733 | 0.781733 | 0.781733 |
| 24 | 29.13 | 29.224636 | 0.094636 | 0.094636 |
| 25 | 9.94 | 10.327628 | 0.387628 | 0.387628 |
| 26 | 28.82 | 29.060278 | 0.240278 | 0.240278 |
| 27 | 25.95 | 27.001503 | 1.051503 | 1.051503 |
| 28 | 22.37 | 22.155937 | -0.214063 | 0.214063 |
| 29 | 27.06 | 28.203981 | 1.143981 | 1.143981 |
| 30 | 25.08 | 26.389437 | 1.309437 | 1.309437 |
| 31 | 26.07 | 26.723587 | 0.653587 | 0.653587 |
| 32 | 22.72 | 23.847464 | 1.127464 | 1.127464 |
| 33 | 26.81 | 28.194494 | 1.384494 | 1.384494 |
| 34 | 26.92 | 27.754705 | 0.834705 | 0.834705 |
| 35 | 29.47 | 29.202887 | -0.267113 | 0.267113 |
| 36 | 27.32 | 27.821432 | 0.501432 | 0.501432 |
| 37 | 9.6 | 10.349729 | 0.749729 | 0.749729 |
| 38 | 22.68 | 23.376154 | 0.696154 | 0.696154 |
| 39 | 28.22 | 28.208658 | -0.011342 | 0.011342 |
| 40 | 28.15 | 27.486744 | -0.663256 | 0.663256 |
| 41 | 20.48 | 21.96137 | 1.481370 | 1.481370 |
| 42 | 27.51 | 28.123426 | 0.613426 | 0.613426 |
| 43 | 9.18 | 9.175098 | -0.004902 | 0.004902 |
| 44 | 28.9 | 29.39734 | 0.497340 | 0.497340 |
| 45 | 22.2 | 21.724123 | -0.475877 | 0.475877 |
| 46 | 25.04 | 26.605738 | 1.565738 | 1.565738 |
| 47 | 16.48 | 15.646867 | -0.833133 | 0.833133 |
| 48 | 29.01 | 29.609917 | 0.599917 | 0.599917 |
| 49 | 21.91 | 22.867012 | 0.957012 | 0.957012 |
| 50 | 25.77 | 26.636858 | 0.866858 | 0.866858 |
| 51 | 24.17 | 26.345013 | 2.175013 | 2.175013 |
| 52 | 9.66 | 10.979543 | 1.319543 | 1.319543 |
| 53 | 10.49 | 10.740237 | 0.250237 | 0.250237 |
| 54 | 22.93 | 24.06339 | 1.133390 | 1.133390 |
| 55 | 9.88 | 9.952973 | 0.072973 | 0.072973 |
| 56 | 29.86 | 29.565928 | -0.294072 | 0.294072 |
| 57 | 19.74 | 20.260958 | 0.520958 | 0.520958 |
| 58 | 13.1 | 13.192735 | 0.092735 | 0.092735 |
| 59 | 27.97 | 28.422968 | 0.452968 | 0.452968 |
| 60 | 10.32 | 11.021157 | 0.701157 | 0.701157 |
| 61 | 24.69 | 25.636414 | 0.946414 | 0.946414 |
| 62 | 10.1 | 10.515794 | 0.415794 | 0.415794 |
| 63 | 25.21 | 26.942575 | 1.732575 | 1.732575 |
| 64 | 24.96 | 24.24943 | -0.710570 | 0.710570 |
| 65 | 29.81 | 28.96804 | -0.841960 | 0.841960 |
| 66 | 9.01 | 9.030945 | 0.020945 | 0.020945 |
| 67 | 12.42 | 12.842641 | 0.422641 | 0.422641 |
| 68 | 10.36 | 10.549511 | 0.189511 | 0.189511 |
| 69 | 25.46 | 26.424173 | 0.964173 | 0.964173 |
| 70 | 26.79 | 27.227562 | 0.437562 | 0.437562 |
| 71 | 27.29 | 27.846746 | 0.556746 | 0.556746 |
| 72 | 28.88 | 29.266258 | 0.386258 | 0.386258 |
| 73 | 27.24 | 27.626623 | 0.386623 | 0.386623 |
| 74 | 21.46 | 22.239285 | 0.779285 | 0.779285 |
| 75 | 26.11 | 27.896929 | 1.786929 | 1.786929 |
| 76 | 28.49 | 29.37008 | 0.880080 | 0.880080 |
| 77 | 29.94 | 29.73308 | -0.206920 | 0.206920 |
| 78 | 27.51 | 29.042496 | 1.532496 | 1.532496 |
| 79 | 17.57 | 17.29232 | -0.277680 | 0.277680 |
| 80 | 18.82 | 18.562525 | -0.257475 | 0.257475 |
| 81 | 25.26 | 25.14279 | -0.117210 | 0.117210 |
| 82 | 23.57 | 21.591764 | -1.978236 | 1.978236 |
| 83 | 28.66 | 29.13765 | 0.477650 | 0.477650 |
| 84 | 28.16 | 28.08994 | -0.070060 | 0.070060 |
| 85 | 17.01 | 16.905308 | -0.104692 | 0.104692 |
| 86 | 28.85 | 28.691908 | -0.158092 | 0.158092 |
| 87 | 23.56 | 24.97315 | 1.413150 | 1.413150 |
| 88 | 26.14 | 25.458822 | -0.681178 | 0.681178 |
| 89 | 28.89 | 29.452135 | 0.562135 | 0.562135 |
| 90 | 23.82 | 26.290068 | 2.470068 | 2.470068 |
| 91 | 25.74 | 27.030851 | 1.290851 | 1.290851 |
| 92 | 28.28 | 29.066746 | 0.786746 | 0.786746 |
| 93 | 10.37 | 11.151412 | 0.781412 | 0.781412 |
| 94 | 29.5 | 28.440777 | -1.059223 | 1.059223 |
| 95 | 12.51 | 13.154575 | 0.644575 | 0.644575 |
| 96 | 28.66 | 28.372446 | -0.287554 | 0.287554 |
| 97 | 25.3 | 28.534502 | 3.234502 | 3.234502 |
| 98 | 30.09 | 29.603453 | -0.486547 | 0.486547 |
| 99 | 24.68 | 26.547647 | 1.867647 | 1.867647 |
| 100 | 24.37 | 27.131601 | 2.761601 | 2.761601 |

1. 表A.5 校正模型性能指标

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 单位 | 含量百分数 | R2 | SEP |
| 氧化铝（Al2O3） | % | 31.1～57.66 | 0.94 | 1.08 |
| 二氧化硅（SiO2） | % | 0.23～21.29 | 0.89 | 0.89 |
| 氧化铁（Fe2O3） | % | 4.19～36.52 | 0.98 | 0.99 |

1. 表A.6 校正模型的三氧化二铁（Fe2O3）重复性极差和再现性极差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 第1天结果/% | 第2天结果/% |
| 第1次扫描 | 18.82 | 18.78 |
| 第2次扫描 | 18.68 | 18.85 |
| 第3次扫描 | 18.74 | 18.64 |
| 第4次扫描 | 18.85 | 18.58 |
| 第5次扫描 | 18.69 | 18.79 |
| 平均值 | 18.76 | 18.73 |
| Max | 18.85 | 18.85 |
| Min | 18.69 | 18.64 |
| 极差 | 0.16 | 0.21 |
| 重复性限 | 0.26 | 0.26 |
| 重复性判定 | 合格 | 合格 |
| 再现性限 | 0.30 | |
| 再现性判定 | 合格 | |

附录B 验证实验报告

为验证标准分析方法的重复性限和再现性限，中国检验认证集团河北有限公司、中国矿业大学和石家庄海关技术中心于2025年1月～3月根据标准方法，在重复性条件下进行3次独立测量，并按要求报出测定结果。

本次共同验证试验，共安排了不同挥发分、硫和发热量的煤炭样品各6个。共同验证试验的统计计算按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。

**B.1实验设计思路**

**B.1.1试样选取**

经过课题组研究，将收集到的样品进行归类，选取收集到国内外常见的六种不同元素含量的铝土矿样品，逐一进行了分析，覆盖各种类型的铝土矿，筛选出具有代表性的不同水平的试样共6个，进一步开展实验研究。

**B.1.2样品准备和验证实验室选择情况**

B.1.2.1样品准备

实验样品的选择主要依据国内各口岸常进口的铝土矿矿种，对该方法的适应性范围进行设计，实验样品的指定值见表B-1：

表B-1 实验样品的指定值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品名称 | 三氧化二铝  （Al2O3）/% | 二氧化硅  （SiO2）/% | 三氧化二铁（Fe2O3）/% |
| 1 | Al-1 | 31.36 | 11.44 | 36.52 |
| 2 | Al-2 | 40.26 | 4.36 | 28.96 |
| 3 | Al-3 | 48.32 | 21.29 | 4.27 |
| 4 | Al-4 | 52.03 | 8.86 | 10.49 |
| 5 | Al-5 | 56.72 | 3.77 | 23.28 |
| 6 | Al-6 | 60.84 | 2.15 | 20.49 |

B.1.2.2验证实验室选择

在样品选择完毕后，按照预定计划将本标准、实验方案和样品发送给中国检验认证集团河北有限公司、中国矿业大学、石家庄海关技术中心曹妃甸业务部实验室表B-2 近红外光谱法分析项目

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 项目 | 单位 |
| 1 | 三氧化二铝（Al2O3） | % |
| 2 | 二氧化硅（SiO2） | % |
| 3 | 三氧化二铁（Fe2O3） | % |

扫描波长范围：12900cm-1~4000cm-1，按选择的波长范围进行设定。

扫描平均次数：5次。

B.1.2.3检测结果

每个实验室对6个水平的样品各重复测定3次，结果见表B-3。

表B-3 采集谱图编号

| 样品编号 | | Al-1 | Al-2 | Al-3 | Al-4 | Al-5 | Al-6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A | 1 | Al-1\_A\_1 | Al-2\_A\_1 | Al-3\_A\_1 | Al-4\_A\_1 | Al-5\_A\_1 | Al-6\_A\_1 |
| 2 | Al-1\_A\_2 | Al-2\_A\_2 | Al-3\_A\_2 | Al-4\_A\_2 | Al-5\_A\_2 | Al-6\_A\_2 |
| 3 | Al-1\_A\_3 | Al-2\_A\_3 | Al-3\_A\_3 | Al-4\_A\_3 | Al-5\_A\_3 | Al-6\_A\_3 |
| B | 1 | Al-1\_B\_1 | Al-2\_B\_1 | Al-3\_B\_1 | Al-4\_B\_1 | Al-5\_B\_1 | Al-6\_B\_1 |
| 2 | Al-1\_B\_2 | Al-2\_B\_2 | Al-3\_B\_2 | Al-4\_B\_2 | Al-5\_B\_2 | Al-6\_B\_2 |
| 3 | Al-1\_B\_3 | Al-2\_B\_3 | Al-3\_B\_3 | Al-4\_B\_3 | Al-5\_B\_3 | Al-6\_B\_3 |
| C | 1 | Al-1\_C\_1 | Al-2\_C\_1 | Al-3\_C\_1 | Al-4\_C\_1 | Al-5\_C\_1 | Al-6\_C\_1 |
| 2 | Al-1\_C\_2 | Al-2\_C\_2 | Al-3\_C\_2 | Al-4\_C\_2 | Al-5\_C\_2 | Al-6\_C\_2 |
| 3 | Al-1\_C\_3 | Al-2\_C\_3 | Al-3\_C\_3 | Al-4\_C\_3 | Al-5\_C\_3 | Al-6\_C\_3 |
| D | 1 | Al-1\_D\_1 | Al-2\_D\_1 | Al-3\_D\_1 | Al-4\_D\_1 | Al-5\_D\_1 | Al-6\_D\_1 |
| 2 | Al-1\_D\_2 | Al-2\_D\_2 | Al-3\_D\_2 | Al-4\_D\_2 | Al-5\_D\_2 | Al-6\_D\_2 |
| 3 | Al-1\_D\_3 | Al-2\_D\_3 | Al-3\_D\_3 | Al-4\_D\_3 | Al-5\_D\_3 | Al-6\_D\_3 |
| E | 1 | Al-1\_E\_1 | Al-2\_E\_1 | Al-3\_E\_1 | Al-4\_E\_1 | Al-5\_E\_1 | Al-6\_E\_1 |
| 2 | Al-1\_E\_2 | Al-2\_E\_2 | Al-3\_E\_2 | Al-4\_E\_2 | Al-5\_E\_2 | Al-6\_E\_2 |
| 3 | Al-1\_E\_3 | Al-2\_E\_3 | Al-3\_E\_3 | Al-4\_E\_3 | Al-5\_E\_3 | Al-6\_E\_3 |
| F | 1 | Al-1\_F\_1 | Al-2\_F\_1 | Al-3\_F\_1 | Al-4\_F\_1 | Al-5\_F\_1 | Al-6\_F\_1 |
| 2 | Al-1\_F\_2 | Al-2\_F\_2 | Al-3\_F\_2 | Al-4\_F\_2 | Al-5\_F\_2 | Al-6\_F\_2 |
| 3 | Al-1\_F\_3 | Al-2\_F\_3 | Al-3\_F\_3 | Al-4\_F\_3 | Al-5\_F\_3 | Al-6\_F\_3 |
| G | 1 | Al-1\_G\_1 | Al-2\_G\_1 | Al-3\_G\_1 | Al-4\_G\_1 | Al-5\_G\_1 | Al-6\_G\_1 |
| 2 | Al-1\_G\_2 | Al-2\_G\_2 | Al-3\_G\_2 | Al-4\_G\_2 | Al-5\_G\_2 | Al-6\_G\_2 |
| 3 | Al-1\_G\_3 | Al-2\_G\_3 | Al-3\_G\_3 | Al-4\_G\_3 | Al-5\_G\_3 | Al-6\_G\_3 |
| H | 1 | Al-1\_H\_1 | Al-2\_H\_1 | Al-3\_H\_1 | Al-4\_H\_1 | Al-5\_H\_1 | Al-6\_H\_1 |
| 2 | Al-1\_H\_2 | Al-2\_H\_2 | Al-3\_H\_2 | Al-4\_H\_2 | Al-5\_H\_2 | Al-6\_H\_2 |
| 3 | Al-1\_H\_3 | Al-2\_H\_3 | Al-3\_H\_3 | Al-4\_H\_3 | Al-5\_H\_3 | Al-6\_H\_3 |

**B.2 精密度**

**B.2.1 精密度原始记录**

实验原始数据见表B-4。

表B-4 实验原始记录

| 检测项目 | 实验室i | Al-1 | Al-2 | Al-3 | Al-4 | AL-5 | Al-6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定值 | 测定值 | 测定值 | 测定值 | 测定值 | 测定值 |
| 氧化铝  （Al2O3）/% | A | 31.52 | 40.06 | 48.32 | 52.03 | 56.72 | 60.84 |
| 31.40 | 40.35 | 48.29 | 52.32 | 56.85 | 61.02 |
| 31.59 | 40.18 | 48.35 | 52.18 | 56.58 | 60.77 |
| B | 31.35 | 40.25 | 48.08 | 52.23 | 56.84 | 60.85 |
| 31.40 | 40.12 | 48.37 | 52.37 | 57.05 | 60.58 |
| 31.28 | 40.35 | 48.12 | 52.15 | 56.78 | 60.60 |
| C | 31.52 | 40.42 | 48.30 | 52.10 | 56.74 | 60.92 |
| 31.47 | 40.52 | 48.12 | 52.22 | 56.92 | 61.25 |
| 31.39 | 40.33 | 48.28 | 51.95 | 56.64 | 61.12 |
| D | 31.42 | 40.17 | 48.54 | 52.17 | 56.47 | 60.82 |
| 31.55 | 40.37 | 48.26 | 52.20 | 56.57 | 60.90 |
| 31.60 | 40.22 | 48.33 | 52.37 | 56.80 | 60.54 |
| E | 31.29 | 40.32 | 48.52 | 52.47 | 56.70 | 60.85 |
| 31.35 | 40.17 | 48.22 | 52.55 | 56.95 | 60.65 |
| 31.42 | 40.22 | 48.43 | 52.22 | 56.87 | 60.88 |
| F | 31.36 | 40.32 | 48.47 | 52.32 | 56.76 | 60.92 |
| 31.50 | 40.40 | 48.35 | 52.25 | 56.58 | 60.60 |
| 31.47 | 40.28 | 48.29 | 52.10 | 56.82 | 60.85 |
| G | 31.55 | 40.24 | 48.34 | 52.35 | 56.88 | 60.74 |
| 31.48 | 40.38 | 48.19 | 52.05 | 56.58 | 61.12 |
| 31.37 | 40.19 | 48.22 | 52.23 | 56.72 | 60.88 |
| H | 31.45 | 40.28 | 48.32 | 52.14 | 56.88 | 60.85 |
| 31.30 | 40.26 | 48.25 | 52.35 | 57.12 | 60.56 |
| 31.36 | 40.42 | 48.40 | 52.17 | 56.95 | 60.77 |
| 二氧化硅  （SiO2）/% | A | 11.44 | 4.36 | 21.20 | 8.86 | 3.77 | 2.10 |
| 11.65 | 4.44 | 21.39 | 8.89 | 3.87 | 2.14 |
| 11.50 | 4.32 | 21.50 | 8.78 | 3.74 | 2.18 |
| B | 11.55 | 4.32 | 21.45 | 8.93 | 3.75 | 2.05 |
| 11.35 | 4.42 | 21.15 | 8.84 | 3.82 | 2.14 |
| 11.43 | 4.37 | 21.20 | 8.70 | 3.75 | 2.16 |
| C | 11.38 | 4.40 | 21.55 | 8.96 | 3.69 | 2.11 |
| 11.49 | 4.54 | 21.28 | 8.79 | 3.84 | 2.16 |
| 11.60 | 4.38 | 21.32 | 8.87 | 3.78 | 2.16 |
| D | 11.39 | 4.35 | 21.05 | 8.78 | 3.74 | 2.12 |
| 11.52 | 4.28 | 21.40 | 8.95 | 3.88 | 2.00 |
| 11.25 | 4.38 | 21.29 | 8.87 | 3.79 | 2.12 |
| E | 11.41 | 4.45 | 21.29 | 8.70 | 3.85 | 2.18 |
| 11.55 | 4.50 | 21.05 | 8.74 | 3.92 | 2.10 |
| 11.32 | 4.39 | 21.45 | 8.85 | 3.79 | 2.10 |
| F | 11.20 | 4.44 | 21.25 | 8.78 | 3.77 | 2.08 |
| 11.35 | 4.48 | 21.47 | 8.80 | 3.81 | 2.12 |
| 11.42 | 4.34 | 21.10 | 8.60 | 3.87 | 2.08 |
| G | 11.30 | 4.40 | 21.50 | 8.86 | 3.72 | 2.16 |
| 11.48 | 4.52 | 21.70 | 9.00 | 3.70 | 2.13 |
| 11.55 | 4.48 | 21.45 | 8.79 | 3.79 | 2.09 |
| H | 11.67 | 4.39 | 21.15 | 8.92 | 3.86 | 2.17 |
| 11.39 | 4.45 | 21.40 | 8.87 | 3.78 | 2.20 |
| 11.48 | 4.32 | 21.00 | 8.76 | 3.85 | 2.13 |
| 氧化铁（Fe2O3）/% | A | 36.68 | 28.96 | 4.27 | 10.49 | 23.28 | 20.28 |
| 36.42 | 28.73 | 4.42 | 10.37 | 23.43 | 20.46 |
| 36.30 | 28.82 | 4.35 | 10.45 | 23.36 | 20.34 |
| B | 36.74 | 29.10 | 4.20 | 10.62 | 23.43 | 20.62 |
| 36.50 | 28.85 | 4.25 | 10.48 | 23.35 | 20.56 |
| 36.62 | 29.05 | 4.37 | 10.53 | 23.55 | 20.45 |
| C | 36.60 | 28.86 | 4.26 | 10.53 | 23.25 | 20.34 |
| 36.72 | 28.97 | 4.19 | 10.48 | 23.35 | 20.45 |
| 36.48 | 29.10 | 4.34 | 10.68 | 23.20 | 20.56 |
| D | 36.74 | 29.05 | 4.23 | 10.42 | 23.29 | 20.48 |
| 36.52 | 28.92 | 4.28 | 10.53 | 23.37 | 20.59 |
| 36.67 | 28.80 | 4.21 | 10.37 | 23.48 | 20.40 |
| E | 36.58 | 29.08 | 4.38 | 10.37 | 23.35 | 20.64 |
| 36.70 | 28.98 | 4.29 | 10.52 | 23.25 | 20.40 |
| 36.40 | 28.80 | 4.33 | 10.48 | 23.47 | 20.52 |
| F | 36.52 | 28.78 | 4.22 | 10.58 | 23.29 | 20.30 |
| 36.34 | 28.73 | 4.26 | 10.47 | 23.40 | 20.54 |
| 36.65 | 28.90 | 4.33 | 10.55 | 23.05 | 20.46 |
| G | 36.47 | 28.94 | 4.27 | 10.62 | 23.32 | 20.53 |
| 36.58 | 28.82 | 4.38 | 10.49 | 23.20 | 20.62 |
| 36.30 | 29.08 | 4.23 | 10.55 | 23.45 | 20.40 |
| H | 36.48 | 28.82 | 4.36 | 10.54 | 23.25 | 20.42 |
| 36.78 | 29.07 | 4.29 | 10.48 | 23.40 | 20.58 |
| 36.59 | 28.94 | 4.32 | 10.63 | 23.37 | 20.55 |

**B.2.2 一致性和离群值的检查**

**B.2.2.1 检验单元方差－柯克伦（Cochran）检查**

p=8，n＝3，柯克伦检验5％的临界值C=0.516。

按以下公式做统计量： 

统计数值见表B-5。

表B-5 柯克伦（Cochran）检查数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铝土矿 | C | | | | | |
| Al-1 | Al-2 | Al-3 | Al-4 | Al-5 | Al-6 |
| 三氧化二铝（Al2O3）/% | 0.1869 | 0.2613 | 0.2455 | 0.2097 | 0.1826 | 0.1793 |
| 二氧化硅（SiO2）/% | 0.1772 | 0.2327 | 0.1720 | 0.1992 | 0.2043 | 0.3038 |
| 三氧化二铁（Fe2O3）/% | 0.2231 | 0.1659 | 0.2342 | 0.2381 | 0.3309 | 0.1740 |

6个水平的测定结果的检验统计量均小于5％的临界（0.516），因此，没有岐离值和离群值。

**B.2.2.2检验单元平均值－格拉布斯(Grubbs)检验**

计算格拉布斯(Grubbs)统计量，其中xi 为测定的最大值或最小值，为一组数据的平均值。S为一组数据的标准差。格拉布斯(Grubbs)统计量见表B-6。

当 p=8时，格拉布斯(Grubbs)检验5％的临界值为2.126, 1％的临界值为2.274。

表B-6 铝土矿数据格拉布斯(Grubbs)检验统计量

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铝土矿 |  | Al-1 | Al-2 | Al-3 | Al-4 | Al-5 | Al-6 |
| 三氧化二铝（Al2O3）/% | 最大观测值Gp | 1.308 | 1.938 | 1.124 | 2.041 | 1.724 | 2.022 |
| 最小观测值G1 | 1.296 | 1.219 | 1.573 | 1.534 | 1.445 | 1.143 |
| 二氧化硅（SiO2）/% | 最大观测值Gp | 1.254 | 1.368 | 2.050 | 0.978 | 1.516 | 1.531 |
| 最小观测值G1 | 1.780 | 1.516 | 1.166 | 1.829 | 1.629 | 1.591 |
| 三氧化二铁（Fe2O3）/% | 最大观测值Gp | 1.145 | 1.132 | 1.420 | 0.979 | 1.671 | 1.062 |
| 最小观测值G1 | 1.434 | 1.756 | 1.398 | 1.328 | 1.484 | 1.954 |

由以上可以得出，实验室的结果经格拉布斯检验，均没有异常值，证明该标准方法适用于该方法的测定。

**B.2.3 精密度统计数据计算**

选择的p=8，实验重复次数相同，n=3，计算6个水平的三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铁的、Srj、SRj、R、r值，精密度统计见表B-7。

表B-7 铝土矿精密度统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 项目 | 铝土矿 | | | | | |
| Al-1 | Al-2 | Al-3 | Al-4 | Al-5 | Al-6 |
| 三氧化二铝（Al2O3）/% |  | 31.43 | 40.28 | 48.31 | 52.23 | 56.78 | 60.83 |
|  | 0.0666 | 0.0895 | 0.1053 | 0.1151 | 0.1221 | 0.1357 |
|  | 0.0880 | 0.1024 | 0.1136 | 0.1304 | 0.1536 | 0.1729 |
| r | 0.1884 | 0.2531 | 0.2978 | 0.3255 | 0.3455 | 0.3839 |
| R | 0.2788 | 0.2897 | 0.3212 | 0.3689 | 0.4343 | 0.4890 |
| 二氧化硅（SiO2）/% |  | 11.44 | 4.40 | 21.32 | 8.83 | 3.80 | 2.12 |
|  | 0.0991 | 0.0556 | 0.1492 | 0.0786 | 0.0545 | 0.0408 |
|  | 0.1058 | 0.0640 | 0.1668 | 0.0850 | 0.0579 | 0.0434 |
| r | 0.2803 | 0.1572 | 0.4219 | 0.2222 | 0.1542 | 0.1155 |
| R | 0.2291 | 0.1809 | 0.4718 | 0.2405 | 0.1639 | 0.1227 |
| 三氧化二铁（Fe2O3）/% |  | 36.56 | 28.93 | 4.30 | 10.51 | 23.34 | 20.48 |
|  | 0.1258 | 0.1055 | 0.0563 | 0.0667 | 0.0968 | 0.0911 |
|  | 0.1272 | 0.1098 | 0.0595 | 0.0773 | 0.1007 | 0.0961 |
| r | 0.3559 | 0.2984 | 0.1592 | 0.1887 | 0.2738 | 0.2578 |
| R | 0.3597 | 0.3106 | 0.1684 | 0.2187 | 0.2847 | 0.2718 |

**B.2.4 精密度与X值的关系讨论**

**B.2.4.1重复性限r与X值的关系**

经过对精密度是否依赖于检测项目含量的考察，发现重复性精密度与检测项目含量没有明显的线性依赖关系。

利用表B-7中r与三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铁含量之间关系，通过数据拟合线性曲线见图B-1～图B-3，估计出重复性限r和总平均值的函数关系，结果见表B-8。

图B-1 三氧化二铝含量与r值的拟合曲线

图B-2 二氧化硅含量与r值的拟合曲线

图B-3 三氧化二铁含量与r值的拟合曲线

表B-8 重复性限和总平均值的函数关系

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 检测项目 | 重复性限r |
| 铝土矿 | 三氧化二铝（Al2O3）/% | r=0.0064X-0.0101 |
| 二氧化硅（SiO2）/% | r=0.0158X+0.0883 |
| 三氧化二铁（Fe2O3）/% | r=0.0061X+0.1298 |

**B.2.4.2 再现性限R 与X值的关系**

经过对精密度是否依赖于元素含量的考察，发现再现性精密度与元素含量没有明显的线性依赖关系。

利用表B-7中R与三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铁含量之间关系，通过数据拟合曲线见图B-4～图B-6，再现性限和总平均值的函数关系见表B-9。

图B-4 三氧化二铝含量与R值的线性拟合曲线

图B-5 二氧化硅含量与R值的线性拟合曲线

图B-6 三氧化二铁含量与R值的线性拟合曲线

表B-9 再现性限和总平均值的函数关系

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 检测项目 | 再现性限R |
| 铝土矿 | 三氧化二铝（Al2O3）/% | r=0.0003X2-0.0164X+0.5069 |
| 二氧化硅（SiO2）/% | r=0.0178X+0.0927 |
| 三氧化二铁（Fe2O3）/% | r=0.0057X+0.1511 |