

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质
化学分析方法
第 8 部分：钠量的测定

征求意见稿编制说明

国合通用测试评价认证股份公司

2020 年 8 月

GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第 8 部分：钠量的测定》征求意见稿编制说明

一、工作简况

1、项目的必要性简述

国标 GB/T 12690.8-2003《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 8 部分：钠量的测定》现行版标准已有 17 年标龄。该标准使用火焰原子吸收光谱法测定稀土金属及氧化物中钠的含量，测定范围为 0.0005%~0.025%。然而随着一些稀土产品标准的更新如 GB/T 4154-2015《氧化镧》中氧化钠的含量上限为 0.10%，GB/T 5240-2015《氧化钽》中氧化钠的含量上限 0.040%；GB/T 31965-2015《镨钕氧化物》中氧化钠的含量上限为 0.05%等。因此，GB/T 12690.8-2003 方法的测定范围不能完全涵盖稀土及其氧化物中钠含量的测定需求，有必要对方法的测定范围进行扩展，对原有标准进行修订。

随着科学技术的进步，电感耦合等离子体光谱（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）异军突起，在分析检测行业占有举足轻重的低位。GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》和 GB/T 18115《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》中都有相关部分采用 ICP-MS 与 ICP-AES 对杂质元素进行测定，在 GB/T 12690.8 中增加方法 2 电感耦合等离子体光谱法和方法 3 电感耦合等离子体质谱法，可与上述标准联合使用，大大提高检测效率。

2、适用范围

GB/T 12690.8 文件适用于稀土金属及其氧化物中钠含量的测定。标准文件包括 3 个方法，其中方法 1 火焰原子吸收光谱法测定范围：0.0005%~0.025%，维持原有技术参数不做变更；新增方法 2 电感耦合等离子体发射光谱法，其测定范围：0.010%~0.20%；新增方法 3 电感耦合等离子体质谱法，其测定范围：0.0005%~0.025%。

3、任务来源

2019 年 4 月，国家标准化管理委员会下达第一批推荐性国家标准计划的通知-国标委发【2019】11 号文件，其中 GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 8 部分：钠量的测定》的制定工作由国合通用测试评价认证股份有限公司负责起草，项目计划编号为 20190884-T-469，项目周期 18 个月。

4、项目编制组单位简况

4.1 编制组成员单位

电感耦合等离子体光谱法（ICP-AES），由国合通用测试评价认证股份有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、虔东稀土集团股份有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司等七家单位共同编制。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），由国合通用测试评价认证股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、中科院海西研究院厦门稀土材料研究院、赣州有色冶金研究所、中国测试技术研究院生物研究所、中化地质矿山总局浙江地质勘察院等六家单位共同编制。

4.2 负责起草单位简介

国合通用测试评价认证股份公司，是本项目负责起草单位，公司隶属于有研科技集团，是国家新材料测试评价平台-主中心承建单位，为中国新材料测试评价联盟秘书处挂靠单位。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心与国家有色金属质量监督检验中心。

公司在标准起草方面有着非常丰富的经验，累计起草国际标准 5 项、国家标准 174 项，行业标准 207 项；研制国家有证标准样品/物质 162 个。公司具有优秀的创新能力，曾荣获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；在国内外科技期刊上发表论文 1200 余篇，撰写论著 22 部；共取得国家专利 170 余项。

本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体光谱等设备的应用及方法开发，多次参与标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

4.3 参与起草单位简介

四川省乐山锐丰冶金有限公司是 ICP-AES 方法一验单位，公司是集产品研发、生产为一体的稀土深加工企业，主要生产稀土氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉等四大系列四十余种规格的产品，产品远销欧美、日韩等国家和地区。2018 年荣获全国稀土标准化技术委员会技术标准优秀奖和中国有色金属工业科学技术奖。同时，四川省乐山锐丰冶金有限公司积极为本项目提供公共试验所用样品，保证项目得以顺利进行。

钨与稀土产品质量监督检验中心是 ICP-AES 方法一验单位，中心于 2007 年通过国家质检总局批准，由赣州市质监局与江西理工大学共建，是隶属于江西省质监局的正处级事业单位。中心通过国家级认证的检测能力有 19 类 80 个产品 278 个参数，通过省级认证的检测能力有 120 个产品 1292 项参数，检测能力已覆盖钨、稀土、铜铝、氟盐化工等多个赣州支柱产业，关键检验项目的能力和水平达到国内领先水平，服务范围覆盖了国内几乎所有的钨稀土主产地及美国、英国、日本等 20 多个国家和地区。

福建省长汀金龙稀土有限公司是 ICP-MS 方法一验单位，公司是福建省稀土产业的龙头企业，是厦门钨业股份有限公司全资子公司，主要从事稀土分离、稀土精深加工以及稀土功能材料的研发与应用。公司配备先进的生产设备和分析检测仪器，投资 4.5 亿元于 2008 年建成了 4000 吨稀土分离、1000 吨稀土金属、2000 吨高纯稀土氧化物的高标准生产线。2019 年获得“全国稀土标准化技术标准优秀奖”。

中科院海西研究院厦门稀土材料研究院是 ICP-MS 方法一验单位，公司立足福建省稀土资源优势 and 厦门现有稀土企（产）业基础，瞄准稀土资源的集成开发利用和稀土功能材料产业科技需求，重点聚焦稀土分离提纯、稀土磁性材料、稀土发光材料、稀土催化材料，合力打造国家级稀土材料研发基地、稀土材料应用技术研发与产业化示范基地。

虔东稀土集团股份有限公司（简称虔东集团），是一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有 10 多家子公司和控股公司。公司自 1988 年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了 1 个国家“863 计划”项目、3 个国家“星火计划”项目、3 个国家“火炬计划”项目、1 个国家“重点新产品”项目、1 个国家“创新基金项目”项目等 70 多个国家、省、市级新产品的研制和开发。近年来虔东集团主持制修订《钨铁硼废料》、《金属铈》《钨铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等多项标准，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，积累了丰富的工作经验。

赣州有色冶金研究所正式成立于 1952 年，现隶属于江西钨业控股集团有限公司，并承担技术中心和博士后科研工作站等。公司重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源，集采、选、冶以及有色金属产品分析检测业务于一体的综合性科研院所。

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、中国测试技术研究院生物研究所、中化地质矿山总局浙江地质勘察院等单位在稀土行业有丰富的生产及检测经验，也多次参与标准的制修订工作。

在上述起草及验证单位的共同努力下，GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 8 部分：钠量的测定》必将顺利、高质量的完成。

5、主要工作过程

5.1 起草阶段

2020 年 5 月 7 日全国稀土标准化技术委员会召开网络会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为国合通用测试评价认证股份有限公司；四川省乐山锐丰冶金有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心等 6 家单位参与 ICP-AES 方法起草；福建省长汀金龙稀土有限公司、中科院海西研究院厦门稀土材料研究院等 5 家单位参与 ICP-MS 方法起草。任务落实会上，四川省乐山锐丰冶金有限公司提出为本项目提供公共试验用样品。会议确定了项目的时间进度安排，2020 年 11 月召开审定会。

国合通用测试评价认证股份有限公司接受任务后，立即成立了 GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 8 部分：钠量的测定》研发小组，并利用纯的氧化镧、氧化铈等稀土产品进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

2020 年 5 月 25 日，四川省乐山锐丰冶金有限公司将筹集的公共样品邮寄到国合通用测试评价认证股份有限公司。起草人员对公共样品进行了精密度、加标回收等试验。样品中钠含量测定值与四川省乐山锐丰冶金有限公司采用火焰原子吸收光谱法测定值基本一致，证明方法准确可靠。

2020 年 6 月，国合通用测试评价认证股份有限公司对实验数据进行整理，完成了 GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 8 部分：钠量的测定》（讨论稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止 2020 年 8 月中旬，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。

在验证过程中，ICP-AES 方法各验证单位提出意见如下：

- 1) 乐山锐丰提出研究报告 3.2 ICP-AES 酸度影响部分 3ug/mL 浓度太高。采纳后调整为 1ug/mL；
- 2) 江阴加华提出研究报告 2.3.5 ICP-AES 标准溶液配制部分需要补酸。采纳后在标准溶液配制部分补充“加入 10 mL 硝酸”；

在验证过程中，ICP-MS 方法各验证单位提出意见如下：

- 1) 长汀金龙提出 ICP-MS 试剂部分的盐酸未用到，应删除；所用硝酸增加试剂等级。征求意见稿中已删除盐酸；文件中已经指出“仅使用确认为优级纯及以上试剂”因此硝酸等级不再特殊说明；
- 2) 长汀金龙提出 ICP-MS 方法增加对多种基体溶液下检出限的考察，采纳。考察了氧化镧、氧化铈、氧化铈、镨铈氧化物、氧化钪、氧化铈、氧化钇等多种稀土基体为样品空白溶液时的测定下限，计算值在 0.0001%~0.0003% 范围内。

综合各验证单位反馈的意见，起草单位对讨论稿及研究报告进行修改完善，形成了 GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第8部分：钠量的测定》（征求意见稿）。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

- 1) 规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；
- 2) 先进性：修订后的标准包含原子吸收、发射光谱、质谱三种检测方法；
- 3) 适用性：本标准以满足我国稀土产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。
- 4) 充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1、测定方法

GB/T 12690.8项目提出修订时，充分考虑了目前检测设备的普及情况。随着科技进步，原子吸收光谱仪的利用率有所降低，而电感耦合等离子体质谱仪和电感耦合等离子体发射光谱市场占有率越来越高，其多元素同时测定、检出限低等优越性能受到广大科研人员的欢迎。另一方面，GB/T 18115.1~GB/T 18115.15《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》中已经建立了稀土杂质的ICP-MS及ICP-AES化学分析方法，本项目的修订有利于实现与GB/T 18115的联合使用，即同一样品溶液可同时完成钠与稀土杂质的测定，大大提高检测效率，且节约资源。因此，本次修订增加了电感耦合等离子体发射光谱法（方法2）和电感耦合等离子体质谱法（方法3）。

2、钠含量测定范围

GB/T 12690.8《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第8部分：钠量的测定》修订时，元素的测定范围参照稀土金属及其氧化物中对钠含量的要求制定。编制组充分调研了现行稀土金属及稀土氧化物相关产品标准，其中对钠含量提出检测要求的产品种类及含量范围见表1。

表1 稀土产品中钠的含量范围

标准	名称	下限/%	上限/%
GB/T 4154-2015	氧化镧	0.0005	0.10
GB/T 5239-2015	氧化镨	0.010	0.040
GB/T 5240-2015	氧化钕	0.005	0.040
GB/T 31965-2015	镨钕氧化物	0.05	0.05

根据相关产品标准要求，修订后钠的测定范围由原来的0.0005%~0.025%变更为0.0005%~0.20%。

3、ICP-AES 方法主要内容确定依据

3.1 ICP-AES 测定范围

基体空白溶液平行测定 11 次，计算其标准偏差，以 3 倍标准偏差对应的浓度计算检出限；以 10 倍标准偏差对应的浓度计算方法的测定下限，测定结果见表 2：

表 2 方法检出限及测定下限

元素	氧化镧中 Na	氧化铈中 Na	氧化镨中 Na	氧化钆中 Na	镨钆氧化物中 Na
检出限/ $\mu\text{g/mL}$	0.0009	0.0127	0.0026	0.0217	0.0208
测定下限/%	0.0003	0.0042	0.0009	0.0082	0.0069

结合上述产品中Na的方法检出限，最终确定ICP-AES方法的测定下限为0.010%。考虑到相关产品标准对Na含量的要求，方法的测定上限为0.20%。

3.2 标准溶液配制：基体匹配法

试验选取了氧化镧、氧化钆、氧化镨为例的三种不同基体，分别配制基体浓度为 0mg/mL、1mg/mL、2mg/mL、4mg/mL、10mg/mL 的溶液，并加入 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 钠，测定结果见表 3：

表 3 基体浓度对测定的影响

基体种类	基体浓度				
	0 mg/mL	1mg/mL	2mg/mL	4mg/mL	10mg/mL
La ₂ O ₃	2.00	2.06	2.15	2.23	2.34
Nd ₂ O ₃	2.00	2.03	2.23	2.56	2.84
Pr ₂ O ₃	2.00	2.04	1.95	1.94	2.08

通过试验发现，随着基体浓度的增加，信号强度改变较大，因此 ICP-AES 测定稀土及其氧化物中钠含量时，标准溶液需要进行基体匹配以消除基体效应的影响。

3.3 样品溶解及酸度的确定

参照方法1，0.10g样品采用10mL硝酸（1+1）进行溶解，当样品为二氧化铈时加入1mL过氧化氢。实验发现，当测试酸度为1%、2%、5%、8%、10%时，Na的信号强度有轻微下降趋势（结果见表4），本实验确定测试酸度为5%。

表 4 酸度对测定的影响

元素，波长	强度				
	硝酸酸度 1%	硝酸酸度 2%	硝酸酸度 5%	硝酸酸度 8%	硝酸酸度 10%
氧化镧中 Na(589.0nm)	14370	14434	14450	14419	14408
氧化钆中 Na(589.0nm)	14898	14900	14910	14893	14881
氧化镨中 Na(589.0nm)	12412	12428	12430	12417	12401

4、ICP-MS 方法主要内容确定依据

4.1 ICP-MS 测定范围的确定

对空白溶液 11 测定，计算标准偏差，以 3 倍的标准偏差计算检出限，10 倍标准偏差计算测定下限，结果见表 5。称取纯度在 99.99% ~ 99.999%的氧化镧、氧化铈、氧化钆、镨钆氧化物、氧化钷、氧化铈、氧化钆等多种稀土基体，按照试验方法处理为样品空白溶液，计算测定下限，计算值在 0.0001%~0.0003%范围内。

表 5 方法的检出限和测定下限

元素	工作曲线	线性相关系数	检出限/(ng/mL)	测定下限/(%)
Na	$Y=0.0776X+0.01834$	0.9990	0.06	0.0001

根据测定下限及产品标准的要求, ICP-MS 测定稀土及其氧化物中 Na 含量时, 方法的定量下限为 0.0005%。

采用 ICP-MS 测定钠含量时, 信号灵敏度较高, 因此当杂质含量高时, 需要多次稀释, 易引入稀释误差, 综合考虑, 方法的测定上限定为 0.025%。当含量>0.025%时, 可以采用电感耦合等离子发射光谱法(方法 2)。

4.2 样品的溶解方法

ICP-MS 方法称样量为 0.10g, 样品的溶解参照方法 1 火焰原子吸收方法, 加入 5mL 硝酸 (1+1), 当样品为氧化铈时再加入 1 mL 过氧化氢, 低温加热即可使样品溶解至澄清。

4.3 酸度的测定

通过条件试验 (见表 6) 发现: 在 1%~5%酸度范围内, 酸度的变化对测定结果无明显影响。但随着加入酸量的增加, 空白值增加, 因此定容过程中不再补加额外的硝酸。

表 6 酸度的影响

HNO ₃ 体积分数	1%	2%	3%	4%	5%
Na 测定值/ng/mL	40.3	39.9	40.2	40.5	39.4

4.4 内标元素的确定

采用内标校正法消除基体效应和仪器波动对测定的影响。比较 Sc、Cs、Rh 三种内标元素下钠的加标回收情况 (见表 7), 发现三者无明显差异。根据内标元素与待测元素质量数接近的原则, 推荐 Sc 为内标。

表 7 采用不同内标元素加标回收率

样品	Sc 内标	Rh 内标	Cs 内标
氧化镧	89.7%	95.1%	86.2%
氧化钕	102.3%	106.2	95.3%
镨钕氧化物	106.7%	111.3%	100.4%
氧化铈	95.7	111.8%	102.2%

5、重复性限的确定依据

ICP-AES 方法重复性限的确定建立在 7 个实验室 4 个水平样品数据的统计分析基础上, 数据统计过程见附件 1。

ICP-MS 方法重复性限的确定建立在 6 个实验室 5 个水平样品数据的统计分析基础上, 数据统计过程见附件 2。

四、标准水平分析

五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土及其氧化物的化学分析方法标准, 领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、

法规和相关标准相协调、无冲突。

六、专利及涉及知识产权

本标准不涉及专利和知识产权问题。

七、重大分歧意见的处理和依据

无。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

GB/T12690.8 修订后增加了方法 2 和方法 3，方法的测定范围变化较大。建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为修订标准，修订版颁布标准实施后GB/T 12690.8-2003废止。

十一、其它应予说明的事项

无。

十二、推广应用的预期效果

本标准是稀土金属及其氧化物中钠含量的分析方法标准，服务于产品标准，标准修订后其测定范围能够覆盖市场上全部的稀土金属及其氧化物产品中钠的含量要求。本标准涵盖 3 种检测手段，有利于在各类检测机构推广应用，对于促进我国稀土产品的生产、贸易具有重要意义。

附件 1: ICP-AES 精密度数据统计

1、各实验室实验数据

表 1 各试验室 ICP-AES 原始测定数据 (%)

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
国合通测	0.0117	0.0322	0.0507	0.129
	0.0111	0.0328	0.0504	0.132
	0.0102	0.0302	0.0502	0.128
	0.0118	0.0316	0.052	0.131
	0.0107	0.0327	0.0517	0.133
	0.0112	0.0312	0.0522	0.137
	0.0103	0.0312	0.0519	0.134
四川乐山	0.0130	0.0367	0.0547	0.137
	0.0130	0.037	0.0514	0.139
	0.0132	0.0373	0.0532	0.141
	0.0127	0.0361	0.0514	0.139
	0.0130	0.037	0.0516	0.14
	0.0131	0.0366	0.0529	0.137
	0.0130	0.0353	0.053	0.138
国家钨与稀土	0.0117	0.0321	0.052	0.132
	0.0110	0.0327	0.0521	0.126
	0.0104	0.0315	0.052	0.137
	0.0109	0.0319	0.0511	0.127
	0.0112	0.0322	0.0524	0.134
	0.0119	0.0328	0.0518	0.129
	0.0101	0.0312	0.051	0.132
虔东稀土	0.0140	0.0381	0.0532	0.138
	0.0141	0.0378	0.0528	0.14
	0.0143	0.038	0.053	0.138
	0.0140	0.038	0.0549	0.139
	0.0138	0.0368	0.0552	0.138
	0.0138	0.038	0.0545	0.139
	0.0141	0.0377	0.0543	0.139
北方稀土	0.0136	0.0400	0.0542	0.141
	0.0139	0.0375	0.0546	0.137
	0.0136	0.0380	0.0535	0.138
	0.0130	0.0390	0.0536	0.142
	0.0136	0.0392	0.0529	0.144
	0.0130	0.0370	0.0535	0.140
	0.0134	0.0389	0.0535	0.139
江阴加华	0.0123	0.0364	0.0528	0.139

	0.0128	0.0362	0.0519	0.137
	0.013	0.0362	0.052	0.138
	0.0134	0.0367	0.0517	0.137
	0.0129	0.0368	0.0524	0.14
	0.0125	0.0366	0.052	0.139
	0.013	0.0367	0.0518	0.138
赣州湛海	0.013	0.0384	0.0533	0.138
	0.0126	0.0371	0.0531	0.135
	0.0123	0.0365	0.0527	0.135
	0.0126	0.0368	0.0525	0.139
	0.0129	0.0372	0.0523	0.135
	0.0123	0.0365	0.0521	0.137
	0.0126	0.0363	0.0529	0.136

表 2 各单元平均值 (%)

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
国合通测	0.0110	0.0317	0.0513	0.132
四川乐山	0.0130	0.0366	0.0526	0.139
国家钨与稀土	0.0110	0.0321	0.0518	0.131
虔东稀土	0.0140	0.0378	0.0540	0.139
北方稀土	0.0134	0.0385	0.0537	0.140
江阴加华	0.0128	0.0365	0.0521	0.138
赣州湛海	0.0126	0.0370	0.0527	0.136

表 3 各单元的标准差

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
国合通测	0.00063	0.00093	0.00084	0.00306
四川乐山	0.00015	0.00068	0.00122	0.00150
国家钨与稀土	0.00065	0.00059	0.00053	0.00392
虔东稀土	0.00018	0.00045	0.00096	0.00076
北方稀土	0.00034	0.00105	0.00055	0.00241
江阴加华	0.00036	0.00025	0.00038	0.00111
赣州湛海	0.00027	0.00071	0.00043	0.00162

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表 4。

表 4 柯克伦检验

实验室 i	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
S _{max} 实验室	3	5	2	3
S _{max} 值	0.00065	0.00105	0.00122	0.00392
∑S ²	1.18762E-06	3.54952E-06	4.02429E-06	3.71429E-05
C	0.3528	0.3122	0.3686	0.4128

离群值 (Y/N)	N	N	N	N
歧离值 (Y/N)	N	N	N	Y
C 临界	实验室数 p=7 时, 科克伦检验 5%临界值为 0.397, 1%临界值为 0.466。			

柯克伦检验的结果表明, 实验室 3 的水平 4 为歧离值, 留用。

2.2 格拉布斯检验

表 5 格拉布斯检验

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
均值的平均值	0.01256	0.03573	0.05258	0.13647
均值的标准差	0.001151067	0.002723805	0.000965448	0.003576867
最大均值	0.0140	0.0385	0.0539	0.140
最小均值	0.0110	0.0317	0.0513	0.131
Gmax	1.261	1.023	1.395	1.027
Gmin	1.358	1.479	1.328	1.529
G 临界值	实验室数 p=7 时, G 临界值: 上 1%点时为 2.139; 上 5%点时为 2.020。			

格拉布斯检验显示, 无离群值, 无歧离值。

2.3 S_r 、 S_R 、 r 与 R 的计算

表 6 精密度计算数据

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
总平均值	0.013	0.036	0.053	0.136
T1	0.6156	1.7507	2.5765	6.687
T2	7.7896E-03	6.2862E-02	1.3552E-01	0.91311
T3	49	49	49	49
T4	343	343	343	343
T5	7.12571E-06	2.12971E-05	2.41457E-05	0.000222857
P	7	7	7	7
S_r^2	1.6966E-07	5.07075E-07	5.74898E-07	5.30612E-06
S_L^2	1.30072E-06	7.34668E-06	8.49961E-07	1.20360E-05
S_R^2	1.47038E-06	7.85375E-06	1.42486E-06	1.73421E-05
S_r	0.00041	0.00071	0.00076	0.00230
S_R	0.00121	0.00280	0.00119	0.00416
r	0.0012	0.0020	0.0021	0.0065
R	0.0034	0.0079	0.0034	0.0118

附件 2：ICP-MS 精密度数据统计

1、各实验室实验数据

表 1 各试验室 ICP-MS 原始测定数据 (%)

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
国合通测	0.00051	0.00307	0.00835	0.0126	0.0222
	0.00049	0.00315	0.00829	0.0124	0.0215
	0.00050	0.00292	0.00817	0.0124	0.0218
	0.00050	0.00306	0.00808	0.0122	0.0221
	0.00052	0.00320	0.00825	0.0123	0.0225
	0.00054	0.00308	0.00834	0.0128	0.0223
	0.00055	0.00317	0.00813	0.0121	0.0230
长汀金龙	0.00039	0.00316	0.00824	0.0142	0.0230
	0.00041	0.00316	0.00786	0.0146	0.0232
	0.00044	0.00336	0.00785	0.0133	0.0228
	0.00042	0.00319	0.00802	0.0144	0.0229
	0.00040	0.00322	0.00774	0.0138	0.0237
	0.00038	0.00314	0.00795	0.0142	0.0235
	0.00041	0.00319	0.00817	0.0136	0.0236
中科海西	0.00038	0.00281	0.00798	0.0129	0.0243
	0.00038	0.00286	0.00805	0.0131	0.0239
	0.00039	0.00285	0.00811	0.0130	0.0243
	0.00040	0.00287	0.00802	0.0129	0.0243
	0.00035	0.00293	0.00807	0.0129	0.0243
	0.00041	0.00284	0.00817	0.0131	0.0242
	0.00040	0.00287	0.00795	0.0128	0.0244
赣州有色	0.00047	0.00311	0.00807	0.0121	0.0227
	0.00052	0.00308	0.00801	0.0127	0.0231
	0.00047	0.00293	0.00824	0.0122	0.0233
	0.00045	0.00302	0.00828	0.0129	0.0228
	0.00048	0.00292	0.00826	0.0124	0.0225
	0.00046	0.00315	0.00819	0.0126	0.0219
	0.00049	0.00313	0.00807	0.0128	0.0235
中国测试	0.00053	0.00303	0.00828	0.0122	0.0225
	0.00050	0.00305	0.00822	0.0125	0.0227
	0.00052	0.00295	0.00830	0.0122	0.0226
	0.00051	0.00311	0.00819	0.0124	0.0227
	0.00049	0.00305	0.00831	0.0121	0.0222
	0.00050	0.00296	0.00811	0.0122	0.0217
	0.00049	0.00303	0.00827	0.0123	0.0218
中化地矿	0.00051	0.00306	0.00796	0.0120	0.0223
	0.00054	0.00311	0.00809	0.0129	0.0221
	0.00055	0.00308	0.00829	0.0117	0.0225
	0.00051	0.00304	0.00812	0.0123	0.0229

	0.00053	0.00296	0.00815	0.0123	0.0226
	0.00056	0.00309	0.00821	0.0122	0.0227
	0.00051	0.00315	0.00829	0.0121	0.0221

表 2 各单元平均值 (%)

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
国合通测	0.00052	0.00309	0.00823	0.0124	0.0222
长汀金龙	0.00041	0.00320	0.00798	0.0140	0.0232
中科海西	0.00039	0.00286	0.00805	0.0130	0.0242
赣州有色	0.00048	0.00305	0.00816	0.0125	0.0228
中国测试	0.00051	0.00303	0.00824	0.0123	0.0223
中化地矿	0.00053	0.00307	0.00816	0.0122	0.0225

表 3 各单元的标准差

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
国合通测	0.000022	0.000093	0.00011	0.00024	0.00048
长汀金龙	0.000020	0.000074	0.00018	0.00046	0.00036
中科海西	0.000020	0.000037	0.00008	0.00011	0.00016
赣州有色	0.000023	0.000094	0.00011	0.00030	0.00054
中国测试	0.000015	0.000055	0.00007	0.00014	0.00042
中化地矿	0.000021	0.000060	0.00012	0.00037	0.00030

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表 4。

表 4 柯克伦检验

实验室 i	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
S _{max} 实验室	4	4	2	2	4
S _{max} 值	0.000023	0.000094	0.00018	0.00046	0.00054
∑S ²	2.4619E-09	3.10714E-08	7.99762E-08	5.30476E-07	9.49048E-07
C	0.2128	0.2848	0.4063	0.4048	0.3046
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N
歧离值 (Y/N)	N	N	Y	Y	N
C 临界	实验室数 p=6 时, 科克伦检验 5%临界值为 0.445, 1%临界值为 0.520。				

柯克伦检验的结果表明, 所有实验室的所有水平均为正确值, 无歧离值, 无离群值。

2.2 格拉布斯检验

表 5 格拉布斯检验

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
均值的平均值	0.00047	0.00305	0.00814	0.0127	0.0229

均值的标准差	5.97182E-05	0.000111133	0.000103754	0.000682158	0.000768495
最大均值	0.00053	0.00320	0.00824	0.0140	0.0242
最小均值	0.00039	0.00286	0.00798	0.0122	0.0222
Gmax	0.997	1.373	1.005	1.881	1.772
Gmin	1.395	1.699	1.542	0.757	0.886
G 临界值	实验室数 p=6 时, G 临界值: 上 1% 点时为 1.973; 上 5% 点时为 1.887。				

格拉布斯检验显示, 无离群值, 无歧离值。

2.3 S_r 、 S_R 、 r 与 R 的计算

表 6 精密度计算数据

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
总平均值	0.0005	0.0031	0.0081	0.013	0.023
T1	0.01976	0.12811	0.3417	0.5347	0.961
T2	9.4214E-06	3.9120E-04	0.00278	0.00682	0.02201
T3	42	42	42	42	42
T4	294	294	294	294	294
T5	1.47714E-08	1.86429E-07	4.79857E-07	3.18286E-06	5.69429E-06
P	6	6	6	6	6
S_r^2	4.10317E-10	5.17857E-09	1.33294E-08	8.84127E-08	1.58175E-07
S_L^2	3.50764E-09	1.16107E-08	8.86070E-09	4.52710E-07	5.67989E-07
S_R^2	3.91796E-09	1.67893E-08	2.21901E-08	5.41122E-07	7.26163E-07
S_r	2.02563E-05	7.19623E-05	0.000115453	0.000297343	0.000397712
S_R	6.25936E-05	0.000129574	0.000148963	0.00073561	0.000852152
r	0.0001	0.0002	0.0003	0.0008	0.0011
R	0.0002	0.0004	0.0004	0.0021	0.0024