稀土国家标准《稀土铁合金化学分析方法

第1部分：稀土总量的测定》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2020年5月，根据《国家标准化管理委员会下达第四批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发函[2020]16号）文件，国家标准GB/T 26416.1《稀土铁合金化学分析方法第1部分：稀土总量的测定》修订计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由包头稀土研究院负责起草，项目计划编号为20194258-T-469，周期为24个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

本文件共包含草酸盐重量法、EDTA容量法、ICP-OES法3个方法，编制组成员主要按这三个方法进行分工。

方法1：草酸盐重量法，由包头稀土研究院、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司六家单位共同编制。

方法2：EDTA容量法，由包头稀土研究院、国标（北京）检验认证有限公司、湖南稀土金属材料研究院、包头宏博特科技有限责任公司、包头华美稀土高科有限责任公司、包头天和磁材科技股份有限公司等七家单位共同编制。

方法3：ICP-OES法，由包头稀土研究院、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院、有研稀土新材料股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、中化地质矿山总局浙江地质勘察院共6家单位共同编制。

包头稀土研究院是本项目负责起草单位，其成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域的应用、稀土提升传统产业的技术水平、稀土分析检测、稀土情报信息为研究重点的多专业、多学科的综合性研发机构。包头稀土研究院在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

国家钨与稀土产品质量监督检验中心草酸盐重量法（方法1）的一验单位。2007年由国家质检总局批准，2008年建成，2009年投入运行，并获得了CNAS颁发的实验室认可证书和中国认监委颁发的资质认定证书，2010年通过了国家验收，是全国唯一的一个国家级的钨与稀土产品质量监督检验法定技术机构。国家钨与稀土产品质量监督检验中心不仅注重检测上的能力建设和业务提升，还更加注重以科技推动产业的技术创新与发展进步。经江西省编办批准，在“国检中心”的基础上组建了“江西省钨与稀土研究院”，引进了一批高素质的人才。该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

赣州晨光稀土新材料股份有限公司是草酸盐重量法（方法1）的一验单位。公司现有员工300人，拥有数十名[专业技术人员](https://baike.baidu.com/item/%E4%B8%93%E4%B8%9A%E6%8A%80%E6%9C%AF%E4%BA%BA%E5%91%98/3458556_blank)和生产技术骨干和一支团结敬业的管理团队，并聘请国内外专家为公司客座顾问。公司2000年通过了ISO质量管理体系认证，2003年4月通过了ISO9001：2000版国际质量体系认证，2002年元月获得自营进出口资格权。公司配置了ICP、原子吸收、定碳仪等先进的检测设备，并形成了完善的质量管理体系，为客户提供稳定、优质的稀土金属产品。。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

国标（北京）检验认证有限公司是EDTA容量法（方法2）的一验单位。是中国权威的第三方检验认证服务机构。国标检验是国资委下属央企有研科技集团有限公司二级单位国合通用测试评价认证股份公司子公司，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，是我国有色金属及电子材料领域的权威检测机构，同时也是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。国标检验拥有雄厚的技术力量，专业的人才队伍，先进齐全的仪器装备，以及依据国际标准制定的质量管理体系。公司致力于为广大客户提供全面、优质高效的检测服务和产品在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

湖南稀土金属材料研究院是EDTA容量法（方法2）的一验单位。湖南稀土金属材料研究院创建于1958年，是国内最早从事稀土材料应用研究与开发的机构之一，是国务院242家改制研究院之一。湖南稀土院为国家火炬计划重点高新技术企业，拥有武器装备科研生产许可证，是国家军工稀土新材料研制开发定点单位，是全国稀土标准化委员会单位，长期承担稀土行业国家标准的制修订工作。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司是（方法3）的一验单位。公司主要生产经营稀土原料产品（稀土盐类、稀土氧化物及稀土金属）、稀土功能材料产品（稀土磁性材料、抛光材料、贮氢材料、发光材料、催化材料）和部分稀土应用产品（镍氢动力电池、稀土永磁磁共振仪、LED灯珠）。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院是（方法3）的一验单位，其代表国家承担稀土产品质量监督抽查任务，开展稀土产品质量委托检验、仲裁检验及相关技术咨询服务，研究、制定稀土产品检验方法，起草、修订稀土产品标准等。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

赣州湛海新材料科技有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司是草酸盐重量法（方法1）的二验单位。包头宏博特科技有限责任公司、包头华美稀土高科有限责任公司、包头天和磁材科技股份有限公司是EDTA容量法（方法2）的二验单位。有研稀土新材料股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、中化地质矿山总局浙江地质勘察院是（方法3）的二验单位。上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

在上述起草及验证单位的共同努力下，GB/T 26416.1《稀土铁化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》必将顺利、高质量的完成。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 王东杰 | 负责方法1草酸盐重量法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 高立红 | 负责方法2 EDTA容量法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 王素梅 | 负责方法3 ICP-OES法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 杨学正、李欣欣 | 协助完成方法1的起草，协助完成精密度实验数据 |
| 赵文怡、邢嵘嵘 | 协助完成方法2的起草，协助完成精密度实验数据 |
| 张秀艳、刘丹娜 | 协助完成方法3的起草，协助完成精密度实验数据 |
| 陈燕、凌乐玖、吴希、徐娜 | 方法1的验证人员，对草酸盐重量法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据 |
| 田佳、修迎、刘荣丽、王贵超 | 方法2的验证人员，对EDTA容量法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 李淑萍、曹俊杰、王可、  宋毅程 | 方法3的验证人员，对ICP-OES法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据 |
| 王金凤、罗威、张晓虹、齐翔伟、薛建萍、胡改霞、许秀珍、徐静、吴英、陈文梅 | 作为二验，提供了草酸盐重量法、EDTA容量法、ICP-OES法相关方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

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了2020年度《各向异性钕铁硼永磁粉》等18项稀土国家、行业标准任务落实会议，会议上对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为包头稀土研究院；国标（北京）检验认证有限公司、湖南稀土金属材料研究院等五家单位共同编制。会议确定了项目的时间进度安排，2020年12月召开审定会。

包头稀土研究院接受任务后，立即成立了GB/T 26416.1《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》研发小组，认真总结了前期的工作经验，针对镧铈铁、镧铁、铈铁合金的溶解方法、谱线的选择、基体浓度的确定、共存元素干扰等问题查阅了大量的文献，利用现有镧铈铁、镧铁、铈铁等稀土产品进行条件试验摸索，形成试验方法。

2020年9月31日，包头稀土研究院完成对各参与起草单位筹集的公共样品的精密度、加标回收等试验，完成实验数据进行整理，编写了GB/T 26416.1《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》方法研究报告，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。

2020年11月15日，一验证单位完成验证实验，并将验证报告返回至起草单位。

2020年12月15日，在一验单位验证无疑义后，二验单位完成统一样品精密度实验，提出精密度数据，并返回至起草单位。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2020年12月底，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。

除文字上的修改，在验证过程中各验证单位提出意见如下：

**方法1 草酸盐重量法**

1）赣州晨光稀土新材料股份有限公司提出本实验室晨光稀土认为洗涤效果跟洗涤用量有关系，本实验室洗涤5次沉淀中铁已达到较低值，建议洗涤次数改为范围值6-10次。研究报告要求称量烧后氧化物时应冷却至室温，本实验室晨光稀土在实验过程中发现，镧铁合金烧后氧化物即氧化镧的称量时机很关键，不宜冷却至室温，否则结果偏大。

2）国家钨与稀土产品质量监督检验中心提出本实验采用称样量1g。在实验过程中，因方法定容体积为50mL，对于稀土含量低的样品，在分取20mL时容易吸空，建议是否可以增加称样量，从而增大定容体积。根据实验方法对滤液进行浓缩，起草单位没有明确说明操作步骤，一验单位根据实际对滤液分别进行全部浓缩和定容至500mL再分取10mL，浓缩结果与起草单位不一致。在进行钕铁标加铁粉时，按实验方法进行草沉，灼烧后的氧化物中发现存在大量的Fe，故进行了二次草沉，结果理想，建议是否对铁含量高的样品进行二次草沉以去除铁的干扰。

3）赣州湛海新材料科技有限公司提出实验方法中有提到加入甲酚红指示剂，但是没有在文本3分析步骤中描述其作用，建议增加“或加入4滴~6滴甲酚红溶液，用氨水或盐酸调制溶液呈桔黄色（pH 1.8~2.0）”。

4）福建省长汀金龙稀土有限公司提出反应速率很快，建议在样品预处理时说明在烧杯中加入少量高纯水，提醒缓慢加酸并盖上表面皿。加入4滴甲酚红指示剂（1g/L乙醇溶液），颜色变化不明显，建议加入6滴甲酚红指示剂（1g/L乙醇溶液）。本单位使用瓷坩埚，测试结果一致，建议增加瓷坩埚。计算公式中使用滤液中的稀土含量，建议在分析步骤中给出滤液的具体测试方法，包括标准系列。

**方法2 EDTA容量法**

1）国标（北京）检验认证有限公司提出：2.3 实验方法2.3.4中 “将试料2.3.1置于300mL烧杯中，缓慢加入20mL硝酸”建议称样后溶样前，先用洗瓶稍吹水，一来可以将沾在烧杯壁上粉末吹洗下去，二来可以避免反应剧烈；钇铁溶解后有红色不溶物；采纳后改为“将试料2.3.1置于300mL烧杯中，加少量水润湿，缓慢加入20mL硝酸”；分取体积的问题：除钇铁外，建议分取体积适当增大，使滴定体积在20ml以上，以减少误差；采纳后改正见表1；3.2溶样方法及氟化体系选择有没有做HCl溶解样品、氟化体系为HNO3-HF的条件试验。该意见不采纳 盐酸溶解样品使体系中二价铁含量增高，影响氟化除铁效果

2）包头华美稀土高科有限责任公司提出：方法2.3.4分析试液的制备中破坏滤纸加硝酸15mL，破坏滤纸时，滤纸容易变黑，建议加20mL硝酸硝酸。该意见不采纳 变黑的原因是纸浆加入过大，将以减少将入量；用HNO3-HF洗液（2＋2＋96）洗涤烧杯3次，沉淀6～8次。在实际操作过程中，6次终点有干扰，清洗8次以上终点无干扰，建议改为8次以上。该意见不采纳，沉淀洗涤6～8次可满足实验要求；

3）包头宏博特科技有限责任公司提出：钇铁实验时，静置18min。冲洗杯壁5次，冲洗滤纸8次。该意见不采纳，沉淀洗涤6～8次可满足实验要求

**方法3 ICP-OES法**

1. 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司提出增加La 398.852 nm。内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院提出增加La 398.852 nm，Ce 413.380 nm。

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 26416.1《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》（征求意见稿）。

2、征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、会议等形式对《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》（征求意见稿）征询意见。

2021年4月19日《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

3、预审阶段

全国稀土标准化技术委员会于2021年4月26日至4月29日在湖南省长沙市召开了2021年第一次工作会议，会上对包头稀土研究院牵头起草的《稀土铁合金化学分析方法 第1部分 稀土总量的测定》和进行了预审，与会代表对该标准的研究报告、验证报告、预审稿等预审阶段材料进行了认真的讨论，现将与会专家的意见和建议（除编辑性问题）汇总如下：

**方法1：草酸盐重量法**

1. 与会专家认为稀土铁合金包含的样品种类较多，不同铁合金的物理性质差异较大，建议起草单位按照各稀土铁合金产品标准中取样的规定，结合实际应用情况，对不同稀土铁合金的试样进行具体的要求，在此过程中对镝铁合金不同制样方法补充称样量试验，例如考虑对含量范围重叠时，高低含量给出更依据。

起草单位采纳专家意见依据XB/T405-2016、XB/T406-2018、XB/T403-2012、XB/T404-2016、GB/T26415-2010对不同种类稀土铁合金进行分类取样（取样种类包括钻取，砸块和磨粉），进行称样量和样品均匀性试验，具体结果见补充实验验证报告。

1. 在原理描述中补充滤液中稀土补偿内容。

起草单位采纳专家意见已在征求意见稿中补充：试料用盐酸溶解，用过氧化氢氧化二价铁，在pH1.8~2.0的酸度下，以草酸溶液沉淀稀土，分离铁，950℃高温灼烧至恒重，称量测定稀土总量。滤液中稀土含量用电感耦合等离子体发射光谱法测定，补正结果。

1. 在标准引言中给出本标准中不同方法的使用情况，给出方法选择的原则。

起草单位采纳专家意见已在征求意见稿中明确了方法的适用范围及选择则：本系列标准以GB/T26416-2010为基础，合并了XB/T 616-2012、XB/T 621-2016、XB/T 623-2018、XB/T 624-2018等标准，最后形成对镧铁、铈铁、镧铈铁、钕铁、镝铁、钆铁、钬铁和钇铁等稀土铁合金中稀土总量、稀土杂质和非稀土杂质的综合分析方法标准系列。经修订的方法标准引用了先进的检测方法，并基本覆盖了镧铁、铈铁、镧铈铁、钕铁、镝铁、钆铁、钬铁和钇铁等现有的稀土铁合金产品。本系列标准方法的建立为稀土铁合金化学成分的测定提供了快捷、准确的方法规范，具有良好的操作性。

1. 光谱和MS的选择原则，采用第三种方法的原则做回收，溶液残留范围，基本含量范围。

起草单位讨论专家意见将分析试液（4.5.4.4.1）、系列溶液（4.5.4.4.2）和空白试液（4.5.4.4.3）同时进行等离子光谱测定。

1. 在标准文本中测定补偿溶液时，缺少空白标准曲线。

起草单位采纳专家意见已在征求意见稿中增加空白标准曲线。

**方法2：EDTA容量法**

1. 标准正式文本中缺少公式，标准文本和研究报告需要对照一下。

起草单位采纳专家意见已在征求意见稿中补充公式（2）和（3）

1. 研究报告中氟化分离部分淋洗沉淀时，建议补充8次以上的淋洗试验，同时建议尝试提高洗液的温度，并针对钇铁合金进行具体描述。

起草单位采纳专家意见已，补充实验对镝铁和钇铁淋洗次数及提高洗液温度进行了实验研究，淋洗次数由6-8次，提高到8-12次，淋洗温度提高到50℃，并对氟化沉淀中稀土及铁含量，氟化滤液中稀土含量进行测定，以此说明实验结果，具体结果见补充实验报告。

1. 明确在沉淀溶解过程中使用的烧杯材质，同时注意标准文本中对实验过程的描述，尽量细化，增强标准方法的可操作性。

起草单位采纳专家意见已在征求意见稿中明确将沉淀连同滤纸置于300 mL玻璃烧杯中，溶解沉淀。

1. 建议在沉淀溶解过程中将硝酸的加入量调整为15-20ml，给出范围。

起草单位采纳专家意见，由于各单位纸浆加入量有所不同，导致所需硝酸量不同，故加大硝酸用量范围，将硝酸的加入量调整为15-20mL。

方法3：ICP-OES法

1. 研究报告中对样品基体和标加回收试验描述比较简单，建议补充。

起草单位采纳专家意见，在研究报告中对样品基体和标加回收试验进行补充描述如下：

样品基体：考察了镧铁、铈铁和镧铈铁合金中铁或稀土基体浓度的变化对待测元素测定的影响，实验以被测元素在一定浓度稀土铁合金试液溶液中信号强度与被测元素在纯试剂下信号强度之比值，作为基体效应考核指标，研究了不同浓度稀土铁合金试液溶液变化时，被测元素信号强度的变化情况。

标加回收试验：分别称取0.5g 镧铈铁（RE-4%、RE-10%、RE-20%）、镧铁（RE-20%）和铈铁合金（RE-10%）样品，盐酸溶解后定容于5个100mL容量瓶中，分别分取两份2.0mL镧铈铁（RE-4%、RE-10%）、1.0mL镧铈铁（RE-20%）、镧铁（RE-20%）和铈铁合金（RE-10%）溶液于两个100mL容量瓶中，第一份稀释至刻度混匀，第二份加入各被测元素，稀释至刻度混匀。以下按试验方法操作，进行测定，计算回收率。

1. 与会专家对该方法的适用范围和方法名称进行了讨论。经讨论，决定该方法适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中主量稀土元素量的测定，不适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中除镧、铈以外的稀土元素量的测定，并在标准引言部分进行说明。

起草单位采纳专家意见，在标准引言部分进行描述如下：

原《镝铁合金化学分析》第1部分（GB/T 26416.1-2010）为重量法测定稀土总量，根据现行稀土铁合金产品标准，本次修定第1部分除重量法外，增加了EDTA滴定法测定稀土总量（方法2）和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土元素量（方法3），且方法3只适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中主量稀土元素量的测定，不适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中除镧、铈以外的稀土元素量的测定。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》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；

（二）先进性：修订后的标准包含草酸盐重量法、EDTA容量法、电感耦合等离子体原子发射光谱；体现了检测技术的进步，适应稀土产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国稀土铁合金产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

方法1草酸盐重量法为修订方法，因此在标准的制订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1. 测定方法

由原标准针对镝铁合计增加到稀土铁合金，其测定范围的变化在原标准的基础上优化实验条件，对重稀土草酸盐重量法的丢失情况增加条件实验。

2、适用范围

GB/T 26416.1文件适用于稀土铁合金稀土总量的测定。草酸盐重量法测定范围：10%～90.00%。

方法2 EDTA容量法为新增方法，因此在标准的制订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1、测定方法

试样用硝酸溶解，氟化分离除去大量干扰元素铁，乙酰丙酮掩蔽少量铁干扰元素，pH=5.5时，以二甲酚橙作指示剂，用EDTA标准溶液滴定稀土总量。

2、适用范围

GB/T 26416.1文件适用于稀土铁合金稀土总量的测定。EDTA容量法测定范围：20%～90.00%。

方法3 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

本项目提出等离子光谱法制定稀土铁合金中稀土量测定，充分考虑稀土应用领域的拓展而日益增多的稀土铁合金种类，同时结合不同稀土铁合金的特点及含量范围，建立一种适用范围广、统一的、易推广的推荐性国家标准，解决稀土铁合金检测领域标准技术内容的交叉、重叠、标准数量多，以及与对应的产品标准要求指标不匹配的问题。

2、适用范围

GB/T 26416.1《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》（方法3）适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中稀土元素量的测定。测定范围：1.00%~20.00%。

（二）主要试验和验证情况分析

1、草酸盐重量法

1.1方法原理

试料经盐酸溶解，用过氧化氢氧化二价铁，在pH1.5～2.0条件下用草酸沉淀稀土分离铁，沉淀经高温灼烧后生成稀土氧化物，称量测定稀土总量。

1.2条件实验

1.2.1称样量实验（均匀性试验）

稀土铁合金制样方法有刨制和砸制，选择具有代表性的砸制样品镧铈铁和刨制样品镧铁。刨制和砸制样品，称样量大于0.5g时均匀性良好，本实验采用称样量1g可满足实验要求。

1.2.2溶样条件实验

溶样条件实验分别用盐酸和硝酸溶解LaCeFe、NdFe、YFe、DyFe、LaFe等五种代表性统一样。测定稀土总量时，采用HCl和HNO3溶解样品均可，但HNO3溶解样品后，在草酸沉淀稀土时，导致H2O2量增加，本实验采用HCl溶解样品。

1.2.3过氧化氢加入量实验

准确称取LaCeFe、YFe、LaFe各3份于300mL烧杯中，按操作步骤进行，按分析步骤进行测定，考察过氧化氢加入量对试验的影响，对于不同的铁合金样品，过氧化氢加入1mL以上即可使沉淀中Fe的影响小到可以忽略，本实验选用过氧化氢加入量为2mL。

0％草酸）加入量实验

准确称取LaCeFe、YFe、LaFe各3份于300mL烧杯中，按分析步骤进行测定，考察加入不同量的10％草酸沉淀剂对试验的影响沉淀剂（10％草酸）加入量为60ml时稀土沉淀完全且可络合除去绝大部分铁，本实验选用沉淀剂（10％草酸）加入量为60 mL。

1.2.5酸度对结果的影响

准确称取LaCeFe、YFe、LaFe各4份，按分析步骤进行测定，考察酸度对试验的影响，调节酸度在pH 1.5~2.0时，实验结果最好，因此试验选择沉淀酸度为pH 1.5~2.0。

1.2.6洗涤次数实验

准确称取LaCeFe、YFe各4份，按分析步骤进行测定，考察洗涤次数对试验的影响，洗涤次数为8～12次，沉淀中Fe不高，稀土丢失量较低。本实验采用洗涤次数为10次.

1.2.7草酸沉淀保温、放置时间实验

准确称取七份LaCeFe（2.2.1）0.4g于300mL烧杯中按操作步骤进行，考察草酸沉淀保温、放置时间对试验的影响，稀土铁合金中测定稀土总量时，草酸沉淀稀土后保温30min、放置1h以上均可，本实验采用保温40min、放置2h。

1.2.8灼烧温度实验

准确称取 LaCeFe、LaFe各5份，按分析步骤进行测定，考察不同灼烧温度对试验的影响，沉淀灼烧温度在900℃以上时，实验结果稳定，本实验选择沉淀灼烧温度为950℃。

1.2.9干扰实验

由于稀土铁合金中Ca、Mg、Ni、Al、Si、Mo含量很低，其中Ni、Mo、Al不被草酸沉淀，而Ca、Mg、Si即使不分离，最高仅有0.2%的误差，而且因此Ca、Mg、Ni、Al、Si、Mo等干扰元素的影响可忽略。

1.2.10精密度和准确度试验

称取适量试样各11份，按分析步骤进行测定，,RSD在0.21%～0.64%之间，结果精密度良好；称取适量试样标加于950℃马弗炉中灼烧过的氧化镧和氧化钇于300mL烧杯中，加适量盐酸溶解样品和稀土氧化物，按分析步骤进行测定。标准回收率为98.92～101.5％，表明本方法的准确度令人满意。

1.2.8.2精密度实验与结果比对

统一样中，由于没有含量为20%的统一样，采用钕铁中标加FeCl3固体的方法制作20%的统一样，准确称取1.0000gNdFe和1.0000gFeCl3用HCl完全溶解后冷却，定容于100mL容量瓶分取20mL按分析步骤进行测定。按表1称取适量试样：镧铈铁（10%）、钕铁（40%）、钇铁（60%）、鏑铁（80%）、镧铁（90%），按方法2.3进行试验，RSD在0.21%～0.64%之间，精密度结果良好。与EDTA容量法测定结果相吻合，此方法稳定可靠。

1.3结论

试样使用草酸盐重量法可准确测定稀土铁合金稀土的含量，结果稳定可靠，测定范围：10％～90％。

2、EDTA容量法

2.1方法原理

试样用硝酸溶解，氟化分离除去大量干扰元素铁，乙酰丙酮掩蔽少量铁干扰元素，pH=5.5时，以二甲酚橙作指示剂，用EDTA标准溶液滴定稀土总量。

2.2条件实验

2.2.1称样量实验（均匀性试验）

稀土铁合金制样方法主要有刨制和砸制两种，选择具有代表性的砸制样品镧铈铁、钇铁和刨制样品镧铁进行实验。

2.2.2溶样方法和氟化体系的选择

溶样方法和氟化体系主要选择盐酸溶样和HCl-HF氟化体系、硝酸溶样和HNO3-HF氟化体系。由实验结果可知，盐酸溶解样品，氟化体系为HCl-HF时，由于盐酸的还原性试液含有Fe2+较多，EDTA络合曲线pH=5～6时，EDTA与稀土和Fe2+络合，造成分析结果偏高。所以，实验选择硝酸溶解样品，氟化体系HNO3-HF。

2.2.3 HF用量的选择

选择镧铈铁（10%），鏑铁（79.91%），钇铁（59.64%）作为实验样品，按方法2.3进行试验。氟化分离分别加入不同量的HF，测定试液2.3.4中稀土及铁的含量。HF用量15mL时除铁效果明显且稀土无丢失，所以方法选择HF用量为15mL。

2.2.4氟化放置时间的选择

选择镧铈铁（10%），鏑铁（79.91%），钇铁（59.64%），为实验样品，按方法2.3进行试验。氟化分离分别放置不同量的时间，测定试液2.3.4中稀土及铁的含量，氟化分离放置时间15～20min时，稀土及铁量的结果均可满足实验要求。所以方法选择氟化分离放置时间为15min。

2.2.5洗涤次数的选择

选择镧铈铁（10%），鏑铁（79.91%），钇铁（59.64%），为实验样品，按方法2.3进行试验。氟化分离分别洗涤不同量次数，测定试液2.3.4中稀土及铁的含量，氟化分离洗涤次数6～8次时，稀土及铁量的结果均可满足实验要求。所以方法选择氟化分离洗涤次数为6～8次。

2.2.6掩蔽体系及铁的干扰量实验

本方法最小稀土测定量为8mg，按照最小测定量，最大干扰量的原则，称取于950℃马弗炉中灼烧过的氧化镧0.2346g，用盐酸溶解，稀释定容于250mL容量瓶中，移取10.00mL于300mL烧杯中，加入不同量的铁，按2.3.5进行试验，计算稀土的回收率。掩蔽体系为乙酰丙酮时，相对最低稀土含量铁的最大干扰量为300ug，试样经氟化分离后，滴定体系中干扰元素铁的含量（<250 ug）低于其最大干扰量(300 ug)，对试样的测定结果符合实验要求，所以实验选择掩蔽体系为5mL乙酰丙酮。

2.2.7缓冲溶液的选择

六次甲基四胺在微酸性溶液中能分解出甲醛和氨，实验用六次甲基四胺（pH=5.5）5mL调节pH，其缓冲酸度及缓冲能力满足实验要求，因此选择六次甲基四胺缓冲溶液（pH=5.5）的加入量5 mL即可。

显色时间的选择

2.2.8准确度与精密度实验

2.2.8.1加标回收实验

试样（精确至0.0001g），分别称取于950℃马弗炉中灼烧过的氧化镧0.1g，0.2g，0.4g于已称量镧铈铁试样的300mL烧杯中；分别称取于950℃马弗炉中灼烧过的氧化钇0.6g，1.2g于已称量钇铁试样的300mL烧杯中；分别称取于950℃马弗炉中灼烧过的氧化鏑0.4g，0.8g于已称量镝铁试样的300mL烧杯中，用硝酸溶解，稀释定容于250mL容量瓶中。按方法2.3进行试验。结果测得加标回收率在98.94～101.1％之间，实验结果比较理想，此方法稳定可靠。

2.2.8.2精密度实验与结果比对

统一样中，缺少30%的稀土铁合金，准确称取钕铁1.0000g，准确加入纯铁0.5000g合成稀土含量30%的稀土铁合金。按表1称取适量试样：镧铈铁（10%）、钕铁（40%）、钇铁（60%）、鏑铁（80%）、镧铁（90%），按方法2.3进行试验，RSD在0.17%～0.80%之间，精密度结果良好。与草酸盐重量法测定结果相吻合，此方法稳定可靠。

2.3结论

试样选择硝酸溶解，加入15mLHF在室温放置15min，慢速包角滤纸过滤，沉淀用HNO3-HF洗液洗涤6～8次，硝酸高氯酸溶解沉淀，乙酰丙酮掩蔽少量铁干扰元素，pH=5.5时，以二甲酚橙作指示剂，用EDTA标准溶液滴定稀土总量EDTA容量法滴定，可准确测定稀土铁合金稀土的含量，结果稳定可靠，测定范围：10％～90％。

3 ICP-OES法

3.1方法原理（方法）

试样经稀盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以电感耦合等离子体发射光源激发，进行光谱测定。

3.2条件实验

3.2.1样品前处理试验

分别称取镧铁、铈铁和镧铈铁三种稀土铁合金统一样品0.2g、0.5g、1.0g试样进行均匀性实验，结果表明，试料的均匀性好，基本满足均匀性的要求，综合考虑选择称取0.5g试料进行实验。

3.2.2酸用量的选择

对镧铁合金、铈铁合金和镧铈铁合金统一样分别用盐酸、盐酸+过氧化氢、硝酸和硝酸+过氧化氢进行分解，测定各稀土元素含量。实验表明，采用硝酸溶解含有铈的稀土铁合金样品时，由于硝酸使样品钝化原因，造成试液有少许浑浊现象出现。为了将试料快速溶解完全，本法选择20 mL盐酸-1mL过氧化氢溶解稀土铁合金样品。

3.2.3谱线的选择

根据仪器推荐初选各元素分析线，分别对标准溶液系列和试液进行测定，通过比较各元素每条谱线的信背比、相对强度、背景及峰型等条件，选择峰形好、干扰小、背景简单、灵敏度适中的谱线作为元素的分析线。各测定元素的分析谱线分别为La 492.098 nm、Ce 447.124 nm。

3.2.4分析试液浓度（基体浓度）的确定

研究了随分析试液溶液浓度改变时被测元素信号强度的变化情况，以被测元素在一定分析试液溶液浓度下的信号强度与被测元素在纯试剂下信号强度之比值计（基体效应）。结果表明，当分析试液中铁浓度小于0.2 mg/mL和镧（或铈）浓度小于20 µg/mL时，基体效应可以忽略，因此，本法采用纯试剂工作曲线法测定，分析试液浓度定为0.1 mg/mL。

3.2.5测定范围

在分析试液浓度为0.1 mg/mL的溶液中加入镧（或铈），其含量均为1%，5%，10%，15%，20%，于等离子光谱仪测定每份溶液的镧（或铈）量，其回收率在99%一102%，因此本方法测定范围可达1%一20%。

3.2.6共存元素的干扰

以镧铁合金、铈铁合金和镧铈铁合金产品标准中稀土杂质和非稀土杂质含量最高值为依据，试样经酸处理后，在各待测元素选定分析谱线处，对0.2 mg/mL 铁、2 μg/mL非稀土元素、20 μg/mL镧、铈及0.50 μg/mL的其余各稀土元素对测定元素的干扰进行了试验。结果表明，0.2 mg/mL 铁、2 μg/mL非稀土元素、20 μg/mL 镧、铈及0.50 μg/mL其余各稀土元素对被测元素产生干扰量均小于0.10 μg/mL，因此，共存非稀土元素与稀土元素对被测元素的干扰可忽略。

3.2.7加标回收率

按照选定实验方法测定镧铁合金、铈铁合金和镧铈铁合金中的待测元素，并向待测试液中加入被测元素进行加标回收试验，各元素回收率为99%～102%，表明此方法能满足检测要求。

3.2.8方法精密度

本次起草单位制备了1个镧铁合金，1个铈铁合金和3个镧铈铁合金统一样品，精密度小于3%，详细数据见附录A。

3.3结论

本方法利用等离子发射光谱仪，采用纯试剂工作曲线法测定稀土铁合金中稀土量，通过基体效应实验确定分析试液中铁浓度小于0.2 mg/mL和镧（或铈）浓度小于20 µg/mL时，基体效应可以忽略，通过精密度实验及不同方法测定结果的对照实验，RSD均小于3%，可得出该方法准确性较好，溶解样品方法简单，可以快速测定稀土铁合金中稀土量。

（三）修订的技术内容及依据

稀土铁合金中稀土总量的测定-草酸盐重量法重复性限、再现性限的确定建立在6家试验室6个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附件A。

稀土铁合金中稀土总量的测定EDTA容量法重复性限、再现性限的确定建立在6家试验室6个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附件B。

稀土铁合金中稀土总量的测定ICP-OES法重复性限、再现性限的确定建立在6家试验室3个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附件C。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性简述

目前，现行有效的稀土铁合金产品标准有GB/T 26415-2010《镝铁合金》、XB/T 403-2012《钆铁合金》、XB/T 405-2016《铈铁合金》、XB/T 404-2015《钬铁合金》等，对应的行业化学成分分析标准16个，包括GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》（5个部分）、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》（5个部分）等。由于任一稀土元素或其中两个或两个以上元素加入铁即可成为一个新的稀土铁合金产品，同时，各个不同的稀土铁合金产品由于基体差别，检测方法不完全一致，所以近年来，申报稀土铁合金产品标准和化学成分分析的标准计划数量日渐增加。如果针对不同的稀土铁合金均建立产品标准和检测方法标准，那么，仅仅在稀土铁合金领域拟提出的标准计划将超过30项，其中90%以上为化学成分分析标准，标准内容中存在技术内容的交叉和重复问题，或不能充分满足产品标准的技术要求问题等。急需建立一个长时间有效、适用各类铁合金统一的方法。将现有方法进行整合制定是最直接、最快速、最有效的途径。

（二）项目的可行性简述

在全国稀土标准化技术委员会的组织下，稀土铁合金生产企业、用户单位和检测机构的专家于2016年开始研究整合稀土铁合金的化学成分分析标准。经过近两年的分析、讨论，计划整合现有16项稀土铁合金行业方法标准，提出了9项稀土铁合金国家标准计划。建立一系列精炼、统一的推荐性国家标准，旨在解决稀土铁合金检测领域标准技术内容的交叉、重叠、标准数量过于庞大的问题，解决检测项目不完整，与对应的产品标准要求指标不匹配的问题等。待国家标准发布实施后，行业标准随之作废。该系列标准的建立将进一步完善我国稀土标准体系，为稀土铁合金交易提供通用、可靠、准确的分析依据，有助于促进稀土铁合金产业技术进步和产品的质量提升。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

稀土铁合金为稀土元素与铁元素的中间合金。随着稀土应用领域的拓展，稀土铁合金种类日益增多，市场需求越来越大。目前，镧铁（LaFe）、铈铁（CeFe）、镧铈铁（LaCe-Fe）合金主要用作冶金领域添加剂，添加至钢中起到净化、变质和微合金化作用；镝铁（DyFe）、钆铁（GdFe）、钬铁（HoFe）、钇铁（ YFe）合金由于可取代部分单一重稀土金属，成为钕铁硼磁性材料比较合适的备选材料；钇铁（ YFe）合金还广范应用于超磁致伸缩材料、光记录材料、钢铁的添加剂、球墨铸铁的球化剂、蠕化剂等。土铁合金主要应用于钢铁以及稀土功能材料（钕铁硼）等，稀土的含量将影响下游产品的应用。目前，测定稀土总量的方法有经典的重量法与EDTA滴定法，内容交叉，测定范围不一；且由于稀土铁合金产业发展快速，其应用范围越来越广，分析方法也需快速跟进；各类稀土铁合金测定总量虽然采用同一种方法，但不同稀土铁合金均建立了相应的分析方法，如GdFe、DyFe、HoFe采用草酸盐重量法测定稀土总量，造成分析方法的重复，同时也给方法的使用者造成诸多不便。。稀土铁合金稀土总量方法整合后，将会促进我国稀土铁合金生产、分析仲裁的规范化、扩大应用范围，提高产品质量，规范稀土铁合金生产，提高我国稀土铁合金产品的国际竞争力与影响力，为我国的稀土铁合金的技术改造和产品的质量提升将具有重要意义。此方法涉及目前测定稀土总量经典规范的重量法、容量法以及仪器法：电感耦合等离子发射光谱法，快速检测与经典方法互相支撑，对标准方法的完整性提供技术支撑。本次修订内容的增加充分体现了我国标准制修订过程中动态发展、与时俱进、勇追前沿的科学创新精神。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，国外暂无对该技术的研究，国内对这方面的研究也很少。作为一个方法标准，除非产品结构发生重大变化，否则该分析方法标准一旦制定，其技术是相对稳定的。因该标准项目无对应的国际标准或国外先进标准，不考虑等同采用问题。该标准项目将代替GB/T 26416.1-2010、XB/T 616.1-2012、XB/T 621.1-2016。

该标准项目没发现有关知识产权的问题。国外无相同类型的标准。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土金属及其氧化物的化学分析方法标准，是对GB/T 26416.1-2010、XB/T 616.1-2012、XB/T 621.1-2016的整合。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、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。

十、贯彻标准的要求和措施建议

GB/T 26416.1修订后增加了方法2（EDTA容量法）和方法3 ICP-OES法。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。

十一、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 26416.1-2010废止。

十二、其它应予说明的事项

无。

附录A：草酸盐重量法精密度数据统计

附录B：EDTA容量法精密度数据统计

附录C：ICP-OES法精密度数据统计

**附录A：草酸盐重量法精密度数据统计**

**1、**各实验室实验数据

表A.1各实验室草酸盐重量法法原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 9.780 | 21.770 | 43.560 | 59.730 | 79.370 | 84.580 |
| 9.820 | 21.810 | 43.760 | 59.820 | 79.680 | 84.400 |
| 10.010 | 21.930 | 43.750 | 59.580 | 79.580 | 84.290 |
| 9.840 | 21.820 | 43.590 | 59.680 | 79.410 | 84.120 |
| 9.860 | 21.980 | 43.740 | 59.450 | 79.520 | 84.410 |
| 9.790 | 22.010 | 43.420 | 59.760 | 79.380 | 84.130 |
| 9.910 | 21.750 | 43.880 | 59.540 | 79.800 | 84.520 |
| 9.840 | 21.820 | 43.420 | 59.890 | 79.770 | 84.330 |
| 9.860 | 22.030 | 43.660 | 59.820 | 79.920 | 84.650 |
| 9.890 | 21.940 | 43.720 | 59.530 | 79.990 | 84.410 |
| 9.860 | 21.930 | 43.650 | 59.680 | 79.470 | 84.570 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 9.720 | 21.970 | 43.420 | 59.710 | 79.140 | 84.400 |
| 9.840 | 22.190 | 43.640 | 59.910 | 79.520 | 84.780 |
| 9.800 | 22.050 | 43.350 | 59.110 | 79.810 | 84.670 |
| 9.840 | 22.140 | 43.770 | 59.240 | 79.410 | 84.640 |
| 9.750 | 21.870 | 43.550 | 59.640 | 79.880 | 84.640 |
| 9.840 | 21.850 | 43.310 | 59.600 | 79.330 | 84.680 |
| 9.660 | 22.090 | 43.520 | 59.560 | 79.280 | 84.430 |
| 9.910 | 22.180 | 43.850 | 59.490 | 79.680 | 84.690 |
| 9.910 | 21.770 | 43.660 | 59.680 | 79.520 | 84.250 |
| 9.630 | 21.690 | 43.690 | 59.390 | 79.440 | 84.670 |
| 9.680 | 22.250 | 43.720 | 59.450 | 79.690 | 84.590 |
| 赣州晨光稀土新材料股份有限公司 | 9.750 | 21.930 | 43.600 | 59.610 | 79.590 | 84.480 |
| 9.790 | 21.850 | 43.520 | 59.640 | 79.410 | 84.350 |
| 9.850 | 21.980 | 43.590 | 59.750 | 79.360 | 84.160 |
| 9.710 | 21.940 | 43.650 | 59.710 | 79.730 | 84.370 |
| 9.810 | 22.050 | 43.550 | 59.550 | 79.660 | 84.310 |
| 9.720 | 21.950 | 43.830 | 59.540 | 79.510 | 84.510 |
| 9.970 | 21.890 | 43.620 | 59.730 | 79.520 | 84.710 |
| 9.860 | 21.950 | 43.680 | 59.410 | 79.510 | 84.340 |
| 10.070 | 21.920 | 43.900 | 59.710 | 79.790 | 84.420 |
| 9.970 | 21.930 | 43.700 | 59.610 | 79.620 | 84.400 |
| 9.700 | 21.930 | 43.750 | 59.660 | 79.510 | 84.420 |
| 赣州湛海新材料科技有限公司 | 9.850 | 21.820 | 43.700 | 59.660 | 79.610 | 84.750 |
| 9.890 | 21.920 | 43.820 | 59.770 | 79.440 | 84.270 |
| 9.790 | 21.960 | 43.940 | 59.810 | 79.490 | 84.560 |
| 10.020 | 21.760 | 43.480 | 59.480 | 79.540 | 84.570 |
| 9.930 | 21.940 | 43.580 | 59.560 | 79.490 | 84.750 |
| 9.980 | 21.740 | 43.720 | 59.620 | 79.880 | 84.660 |
| 9.960 | 21.800 | 43.690 | 59.500 | 79.860 | 84.640 |
| 9.870 | 21.720 | 43.760 | 59.580 | 79.480 | 84.630 |
| 9.910 | 21.940 | 43.870 | 59.780 | 79.620 | 84.280 |
| 9.870 | 21.910 | 43.700 | 59.890 | 79.840 | 84.560 |
| 9.940 | 22.000 | 43.840 | 59.910 | 79.480 | 84.820 |
| 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 10.090 | 21.770 | 43.670 | 59.330 | 79.640 | 84.290 |
| 9.880 | 22.080 | 43.700 | 59.760 | 79.770 | 84.500 |
| 9.940 | 21.780 | 43.660 | 59.720 | 79.330 | 84.460 |
| 9.900 | 21.880 | 43.790 | 59.800 | 79.590 | 84.420 |
| 9.900 | 21.630 | 43.770 | 59.450 | 79.810 | 84.200 |
| 9.700 | 21.820 | 43.740 | 59.760 | 79.680 | 84.420 |
| 9.880 | 21.650 | 43.660 | 59.450 | 79.770 | 84.550 |
| 9.900 | 21.900 | 43.530 | 59.840 | 79.680 | 84.330 |
| 9.880 | 21.820 | 43.640 | 59.720 | 79.590 | 84.420 |
| 9.940 | 21.730 | 43.620 | 59.490 | 79.640 | 84.370 |
| 9.840 | 21.880 | 43.570 | 59.760 | 79.550 | 84.250 |
| 内蒙古希捷环保科技有限责任公司 | 9.830 | 22.030 | 43.420 | 59.690 | 79.570 | 84.050 |
| 9.880 | 21.940 | 43.410 | 59.800 | 79.360 | 84.240 |
| 9.690 | 22.020 | 43.330 | 59.340 | 79.610 | 84.370 |
| 9.720 | 21.850 | 43.720 | 59.710 | 79.390 | 84.690 |
| 9.780 | 21.880 | 43.580 | 59.280 | 79.480 | 84.290 |
| 9.680 | 22.100 | 43.410 | 59.620 | 79.660 | 84.410 |
| 9.820 | 21.780 | 43.600 | 59.560 | 79.290 | 84.330 |
| 9.860 | 21.790 | 43.710 | 59.360 | 79.710 | 84.580 |
| 9.640 | 21.870 | 43.740 | 59.490 | 79.580 | 84.260 |
| 9.880 | 21.860 | 43.550 | 59.680 | 79.820 | 84.540 |
| 9.770 | 21.870 | 43.760 | 59.490 | 79.410 | 84.400 |

表A.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 | 水平6 |
| 包头稀土研究研究 | 9.8600 | 21.8900 | 43.6500 | 59.6800 | 79.5991 | 84.4009 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 9.7800 | 22.0045 | 43.5891 | 59.5255 | 79.5560 | 84.5855 |
| 赣州晨光稀土新材料股份有限公司 | 9.8130 | 21.9382 | 43.6718 | 59.6291 | 79.5645 | 84.4064 |
| 赣州湛海新材料科技有限公司 | 9.9100 | 21.8645 | 43.7364 | 59.6873 | 79.6118 | 84.5900 |
| 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 9.8760 | 21.8511 | 43.6318 | 59.6436 | 79.6227 | 84.3736 |
| 内蒙古希捷环保科技有限责任公司 | 9.7773 | 21.9082 | 43.5664 | 59.5473 | 79.5345 | 84.3782 |

表A.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 | 水平6 |
| 包头稀土研究研究 | 0.062929 | 0.098995 | 0.143388 | 0.140428 | 0.179134 | 0.175126 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.098184 | 0.092932 | 0.157676 | 0.139844 | 0.170997 | 0.157820 |
| 赣州晨光稀土新材料股份有限公司 | 0.099672 | 0.050163 | 0.117031 | 0.100941 | 0.129489 | 0.136987 |
| 赣州湛海新材料科技有限公司 | 0.065115 | 0.098728 | 0.131474 | 0.152387 | 0.168749 | 0.177144 |
| 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 0.068508 | 0.102889 | 0.105529 | 0.176707 | 0.157422 | 0.182224 |
| 内蒙古希捷环保科技有限责任公司 | 0.084746 | 0.102452 | 0.154808 | 0.170240 | 0.163301 | 0.177922 |

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A.4。

表A.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 | 水平6 |
| Smax实验室 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Smax值 | 0.099672 | 0.102889 | 0.157676 | 0.176707 | 0.179134 | 0.182224 |
| ∑S2 | 5.4343E-02 | 5.5979E-02 | 6.0785E-02 | 6.7803E-02 | 3.4845E-02 | 1.0301E-01 |
| C | 0.2506 | 0.2044 | 0.2230 | 0.2350 | 0.2031 | 0.1947 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=6时，C临界值：上1%点时为0.3318%，上5%点时为0.2810； | | | | | |

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A.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 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 9.83605 | 21.90943 | 43.64091 | 59.61879 | 79.58145 | 84.45576 |
| 均值的标准差 | 5.4343E-02 | 5.5979E-02 | 6.0785E-02 | 6.7803E-02 | 3.4845E-02 | 1.0301E-01 |
| 最大均值 | 9.9100 | 22.0045 | 43.7364 | 59.6873 | 79.6227 | 84.5900 |
| 最小均值 | 9.7773 | 21.8511 | 43.5664 | 59.5255 | 79.5345 | 84.3736 |
| Gmax | 1.361 | 1.699 | 1.570 | 1.010 | 1.184 | 1.303 |
| Gmin | 1.082 | 1.042 | 1.226 | 1.377 | 1.346 | 0.797 |
| 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 Sr、SR、r与R的计算

表A.6精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 9.84000 | 21.91000 | 43.64100 | 59.61900 | 79.58200 | 84.45600 |
| T1 | 629.49 | 1402.32 | 2880.3 | 3934.84 | 5172.82 | 5574.08 |
| T2 | 6196.8384 | 30721.47987 | 125699.4341 | 234592.0606 | 411664.1571 | 470765.8518 |
| T3 | 64 | 64 | 66 | 66 | 65 | 66 |
| T4 | 684 | 686 | 726 | 726 | 705 | 726 |
| T5 | 3.8187E-01 | 4.9665E-01 | 1.1151E+00 | 1.3289E+00 | 1.5510E+00 | 1.7058E+00 |
| P | 0.006583934 | 0.008562975 | 0.018584242 | 0.022149091 | 0.026287766 | 0.028430606 |
| Sr2 | 0.099030082 | 0.096601481 | 0.007832186 | 0.028337883 | 0.026963914 | 0.046553365 |
| SL2 | 0.105614017 | 0.105164456 | 0.026416429 | 0.050486974 | 0.053251679 | 0.074983971 |
| SR2 | 9.83578125 | 21.91125 | 43.64090909 | 59.61878788 | 79.58184615 | 84.45575758 |
| Sr | 0.081141 | 0.092536 | 0.136324 | 0.148826 | 0.162135 | 0.168614 |
| SR | 0.324983 | 0.324291 | 0.162531 | 0.224693 | 0.230763 | 0.273832 |
| r | 0.227196 | 0.259102 | 0.381707 | 0.416712 | 0.453978 | 0.472119 |
| R | 0.328727 | 0.391988 | 0.455088 | 0.629141 | 0.646137 | 0.766730 |

**附件B：EDTA容量法精密度数据统计**

**1、**各实验室实验数据

表B.1 各实验室EDTA容量法原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 10.12 | 29.21 | 43.62 | 59.48 | 79.91 | 84.33 |
| 10.14 | 29.09 | 43.68 | 59.64 | 79.89 | 84.41 |
| 10.14 | 29.31 | 43.75 | 59.81 | 79.94 | 84.09 |
| 10.09 | 29.05 | 43.61 | 59.69 | 80.24 | 84.4 |
| 10.17 | 29.27 | 43.73 | 59.64 | 79.92 | 84.11 |
| 10.12 | 29.16 | 43.59 | 59.71 | 79.91 | 84.23 |
| 10.21 | 29.18 | 43.74 | 59.83 | 79.54 | 84.36 |
| 9.99 | 29.21 | 43.69 | 59.83 | 79.51 | 84.29 |
| 10.19 | 29.31 | 43.58 | 59.89 | 79.65 | 84.52 |
| 10.22 | 29.25 | 43.62 | 59.74 | 79.66 | 84.61 |
| 9.97 | 29.29 | 43.79 | 59.59 | 79.96 | 84.46 |
| 国标（北京）检验  认证有限公司 | 10.18 | 29.31 | 43.52 | 59.53 | 79.55 | 84.12 |
| 10.01 | 29.33 | 43.44 | 59.57 | 79.77 | 84.25 |
| 10.19 | 29.28 | 43.59 | 59.75 | 79.5 | 84.13 |
| 10.14 | 29.18 | 43.41 | 59.77 | 79.48 | 84.28 |
| 10.15 | 29.17 | 43.49 | 59.55 | 79.66 | 84.07 |
| 10.08 | 29.22 | 43.51 | 59.59 | 79.58 | 84.17 |
| 10.01 | 29.25 | 43.55 | 59.48 | 79.58 | 84.05 |
| 10.01 | 29.33 | 43.35 | 59.69 | 79.68 | 84.19 |
| 10.09 | 29.16 | 43.55 | 59.6 | 79.67 | 84.22 |
| 10.15 | 29.35 | 43.47 | 59.58 | 79.72 | 84.01 |
| 10.12 | 29.29 | 43.39 | 59.51 | 79.84 | 84.45 |
| 湖南稀土金属  材料研究院 | 10.11 | 29.19 | 43.59 | 59.43 | 79.85 | 84.26 |
| 10.15 | 29.12 | 43.73 | 59.71 | 79.99 | 84.51 |
| 10.13 | 29.28 | 43.83 | 59.93 | 79.92 | 84.27 |
| 10.08 | 29.02 | 43.69 | 59.81 | 80.22 | 84.59 |
| 10.2 | 29.24 | 43.81 | 59.76 | 79.97 | 84.3 |
| 10.11 | 29.13 | 43.67 | 59.83 | 79.89 | 84.42 |
| 10.19 | 29.15 | 43.82 | 59.95 | 79.85 | 84.55 |
| 10.08 | 29.28 | 43.77 | 59.81 | 79.95 | 84.48 |
| 10.18 | 29.22 | 43.66 | 60.01 | 79.63 | 84.47 |
| 10.21 | 29.18 | 43.7 | 59.86 | 79.64 | 84.58 |
| 9.96 | 29.26 | 43.87 | 59.71 | 79.94 | 84.65 |
| 包头华美稀土  高科有限责任公司 | 10.38 | 29.27 | 43.55 | 59.81 | 79.26 | 84.87 |
| 10.33 | 29.43 | 43.54 | 60.11 | 79.22 | 84.76 |
| 10.38 | 29.61 | 43.71 | 60.04 | 79.06 | 84.99 |
| 10.64 | 29.27 | 43.52 | 59.92 | 79.27 | 84.91 |
| 10.65 | 29.31 | 43.58 | 60.07 | 79.51 | 84.45 |
| 10.64 | 29.49 | 43.78 | 60.02 | 79.62 | 84.67 |
| 10.56 | 29.31 | 43.71 | 60.13 | 79.26 | 84.86 |
| 10.55 | 29.54 | 43.39 | 59.59 | 79.15 | 84.64 |
| 10.65 | 29.38 | 43.55 | 60.04 | 79.18 | 84.64 |
| 10.54 | 29.43 | 43.35 | 60.13 | 79.64 | 84.56 |
| 10.55 | 29.49 | 43.55 | 60.04 | 79.56 | 84.47 |
| 包头天和磁材科技  股份有限公司 | 10.08 | 29.02 | 43.73 | 60.12 | 79.60 | 84.59 |
| 10.08 | 29.23 | 43.65 | 59.48 | 79.76 | 84.11 |
| 10.2 | 29.08 | 43.52 | 59.81 | 79.94 | 84.27 |
| 10.29 | 29.23 | 43.6 | 59.81 | 80.32 | 84.19 |
| 10.29 | 29.27 | 43.65 | 59.9 | 79.76 | 84.43 |
| 10.22 | 29.08 | 43.65 | 59.84 | 80.13 | 84.11 |
| 10.2 | 29.21 | 43.81 | 59.56 | 79.94 | 84.27 |
| 10.03 | 29.23 | 43.39 | 59.67 | 79.94 | 84.19 |
| 10.18 | 29.12 | 43.73 | 59.62 | 79.85 | 84.43 |
| 10.08 | 29.27 | 43.69 | 59.79 | 79.57 | 84.43 |
| 10.08 | 29.06 | 43.65 | 59.84 | 79.48 | 84.59 |
| 包头宏博特科技  有限责任公司 | 9.92 | 29.47 | 43.19 | 59.58 | 79.80 | 84.05 |
| 10.2 | 29.28 | 43.19 | 59.65 | 79.80 | 84.36 |
| 9.93 | 29.36 | 43.54 | 59.33 | 79.78 | 84.47 |
| 10.07 | 29.23 | 43.51 | 59.22 | 79.52 | 84.69 |
| 9.99 | 29.59 | 43.28 | 59.19 | 79.77 | 84.68 |
| 9.93 | 29.47 | 43.34 | 59.3 | 79.90 | 84.34 |
| 9.99 | 29.66 | 43.2 | 59.66 | 79.73 | 84.51 |
| 9.93 | 29.4 | 43.31 | 59.53 | 79.60 | 84.29 |
| 9.96 | 29.48 | 43.58 | 59.55 | 79.50 | 84.37 |
| 9.94 | 29.29 | 43.7 | 59.39 | 79.63 | 84.91 |
| 9.84 | 29.6 | 43.42 | 59.47 | 79.53 | 84.59 |

表B.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 | 水平6 |
| 包头稀土研究研究 | 10.124 | 29.212 | 43.673 | 59.714 | 79.830 | 84.346 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 10.103 | 29.261 | 43.479 | 59.602 | 79.639 | 84.176 |
| 湖南稀土金属材料研究院 | 10.127 | 29.188 | 43.740 | 59.801 | 79.895 | 84.462 |
| 包头华美稀土高科有限责任公司 | 10.434 | 29.312 | 43.566 | 59.991 | 79.339 | 84.656 |
| 包头天和磁材科技股份有限公司 | 10.157 | 29.164 | 43.643 | 59.767 | 79.826 | 84.328 |
| 包头宏博特科技有限责任公司 | 9.989 | 29.356 | 43.438 | 59.733 | 79.687 | 84.478 |

表B.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 | 水平6 |
| 包头稀土研究研究 | 0.081520 | 0.086582 | 0.072676 | 0.122252 | 0.216656 | 0.160703001 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.067984 | 0.069203 | 0.074894 | 0.095270 | 0.112557 | 0.174704946 |
| 湖南稀土金属材料研究院 | 0.072400 | 0.079727 | 0.086718 | 0.155850 | 0.162872 | 0.173786703 |
| 包头华美稀土高科有限责任公司 | 0.096775 | 0.114264 | 0.129867 | 0.163000 | 0.204424 | 0.169013179 |
| 包头天和磁材科技股份有限公司 | 0.091334 | 0.092333 | 0.112436 | 0.177036 | 0.215280 | 0.166934936 |
| 包头宏博特科技有限责任公司 | 0.083959 | 0.118345 | 0.125922 | 0.168291 | 0.136608 | 0.234342 |

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A.4。

表B.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 | 水平6 |
| Smax实验室 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Smax值 | 0.096775 | 0.118345 | 0.129867 | 0.177036 | 0.216656 | 0.234342 |
| ∑S2 | 4.1265E-02 | 5.4229E-02 | 6.3775E-02 | 1.3454E-01 | 2.5290E-01 | 1.9790E-01 |
| C | 0.2270 | 0.2583 | 0.2645 | 0.2329 | 0.2433 | 0.2775 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=6时，C临界值：上1%点时为0.3318%，上5%点时为0.2810； | | | | | |

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B.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 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 10.15561 | 29.24879 | 43.58985 | 59.76788 | 79.70288 | 84.40788 |
| 均值的标准差 | 1.4809E-01 | 7.4810E-02 | 1.1665E-01 | 1.2852E-01 | 2.0256E-01 | 1.6330E-01 |
| 最大均值 | 10.4336 | 29.3564 | 43.7400 | 59.9909 | 79.8955 | 84.65636364 |
| 最小均值 | 9.9891 | 29.1636 | 43.4382 | 59.6018 | 79.3391 | 84.17636364 |
| Gmax | 1.877 | 1.438 | 1.287 | 1.735 | 0.951 | 1.521662151 |
| Gmin | 1.124 | 1.138 | 1.300 | 1.292 | 1.796 | 1.41774376 |
| 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 Sr、SR、r与R的计算

表B.6 精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 10.15600 | 29.24900 | 43.59000 | 59.76800 | 79.70300 | 84.408 |
| T1 | 670.27 | 1930.42 | 2876.93 | 3944.68 | 5260.39 | 5570.92 |
| T2 | 6807.526176 | 56463.26407 | 125405.8146 | 235766.1124 | 419269.5018 | 470230.8906 |
| T3 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| T4 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 |
| T5 | 4.1265E-01 | 5.4229E-01 | 6.3775E-01 | 1.3454E+00 | 1.9293E+00 | 1.9790E+00 |
| P | 0.006877576 | 0.009038182 | 0.010629091 | 0.022423939 | 0.032155455 | 0.03298303 |
| Sr2 | 0.008976616 | 0.014068693 | 0.014884601 | 0.015348497 | 0.020263087 | 0.02155658 |
| SL2 | 0.015854192 | 0.023106875 | 0.025513691 | 0.037772436 | 0.052418541 | 0.05453961 |
| SR2 | 10.15560606 | 29.24878788 | 43.58984848 | 59.76787879 | 79.70287879 | 84.40787879 |
| Sr | 0.082931 | 0.095069 | 0.103097 | 0.149746 | 0.179319 | 0.18161 |
| SR | 0.125913 | 0.152009 | 0.159730 | 0.194351 | 0.228951 | 0.23354 |
| r | 0.232207 | 0.266194 | 0.288673 | 0.419290 | 0.502094 | 0.508514462 |
| R | 0.352558 | 0.425626 | 0.447244 | 0.544184 | 0.641063 | 0.653904077 |

**附件C：ICP-OES法精密度数据统计**

1. 各实验室实验数据

表C.1 各实验室ICP-OES法原始测定数据（%）

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 包头稀土研究研究 | 1.27 | 3.43 | 7.13 | 2.45 | 6.17 | 12.70 | 4.64 | 9.50 | 18.34 | 10.44 | 20.63 |
| 1.27 | 3.46 | 7.18 | 2.44 | 6.24 | 12.78 | 4.47 | 9.38 | 18.83 | 10.57 | 20.03 |
| 1.26 | 3.50 | 7.06 | 2.42 | 6.33 | 12.91 | 4.62 | 9.27 | 18.42 | 10.37 | 20.48 |
| 1.21 | 3.48 | 7.26 | 2.32 | 6.30 | 12.90 | 4.59 | 9.37 | 18.41 | 10.63 | 20.31 |
| 1.33 | 3.47 | 7.31 | 2.58 | 6.26 | 12.58 | 4.52 | 9.17 | 18.67 | 10.69 | 20.12 |
| 1.26 | 3.45 | 7.22 | 2.47 | 6.20 | 12.63 | 4.47 | 9.35 | 18.50 | 10.57 | 20.39 |
| 1.25 | 3.51 | 7.16 | 2.43 | 6.33 | 12.74 | 4.67 | 9.31 | 18.44 | 10.52 | 20.45 |
| 1.23 | 3.52 | 7.32 | 2.37 | 6.31 | 12.84 | 4.45 | 9.27 | 18.26 | 10.35 | 19.92 |
| 1.23 | 3.49 | 7.18 | 2.38 | 6.27 | 12.97 | 4.56 | 9.15 | 18.64 | 10.50 | 20.68 |
| 1.26 | 3.52 | 7.21 | 2.45 | 6.33 | 12.94 | 4.60 | 9.10 | 18.25 | 10.45 | 20.45 |
| 1.22 | 3.41 | 7.14 | 2.35 | 6.10 | 12.72 | 4.55 | 9.27 | 18.81 | 10.50 | 20.38 |
| 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 1.20 | 3.47 | 7.06 | 2.32 | 6.34 | 12.74 | 4.59 | 9.37 | 18.44 | 10.61 | 20.59 |
| 1.25 | 3.52 | 7.14 | 2.40 | 6.22 | 12.89 | 4.70 | 9.22 | 18.76 | 10.72 | 20.46 |
| 1.27 | 3.51 | 7.19 | 2.52 | 6.25 | 12.86 | 4.48 | 9.08 | 18.65 | 10.56 | 20.15 |
| 1.19 | 3.44 | 7.27 | 2.38 | 6.39 | 12.70 | 4.54 | 9.46 | 18.30 | 10.33 | 20.56 |
| 1.28 | 3.41 | 7.30 | 2.39 | 6.26 | 12.64 | 4.42 | 9.29 | 18.72 | 10.28 | 20.36 |
| 1.26 | 3.39 | 7.05 | 2.45 | 6.24 | 12.92 | 4.66 | 9.25 | 18.35 | 10.68 | 19.95 |
| 1.24 | 3.48 | 7.16 | 2.30 | 6.30 | 12.88 | 4.52 | 9.46 | 18.27 | 10.79 | 20.32 |
| 1.27 | 3.46 | 7.18 | 2.35 | 6.25 | 12.60 | 4.61 | 9.58 | 18.39 | 10.48 | 20.62 |
| 1.31 | 3.50 | 7.09 | 2.46 | 6.28 | 12.77 | 4.46 | 9.33 | 18.66 | 10.65 | 19.90 |
| 1.26 | 3.44 | 7.23 | 2.50 | 6.33 | 12.78 | 4.56 | 9.42 | 18.71 | 10.39 | 20.28 |
| 1.23 | 3.41 | 7.15 | 2.35 | 6.27 | 12.94 | 4.58 | 9.16 | 18.49 | 10.36 | 20.37 |

表C.1 各实验室ICP-OES法原始测定数据（%）续1

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院 | 1.21 | 3.55 | 7.25 | 2.30 | 6.35 | 12.83 | 4.57 | 9.49 | 18.75 | 10.53 | 20.41 |
| 1.23 | 3.54 | 7.22 | 2.35 | 6.39 | 12.89 | 4.62 | 9.57 | 18.47 | 10.66 | 20.77 |
| 1.27 | 3.47 | 7.31 | 2.32 | 6.24 | 12.97 | 4.43 | 9.53 | 18.89 | 10.52 | 20.72 |
| 1.18 | 3.49 | 7.14 | 2.47 | 6.33 | 13.13 | 4.65 | 9.69 | 18.86 | 10.38 | 20.86 |
| 1.19 | 3.65 | 7.15 | 2.33 | 6.31 | 12.94 | 4.58 | 9.38 | 18.31 | 10.32 | 20.14 |
| 1.28 | 3.51 | 7.26 | 2.37 | 6.28 | 12.67 | 4.71 | 9.49 | 18.75 | 10.38 | 20.66 |
| 1.31 | 3.35 | 7.29 | 2.26 | 6.35 | 12.81 | 4.52 | 9.52 | 18.77 | 10.85 | 21.23 |
| 1.22 | 3.53 | 7.21 | 2.44 | 6.35 | 12.77 | 4.63 | 9.51 | 18.25 | 10.74 | 20.56 |
| 1.24 | 3.58 | 7.36 | 2.41 | 6.22 | 12.82 | 4.62 | 9.44 | 18.43 | 10.53 | 20.57 |
| 1.27 | 3.33 | 7.51 | 2.35 | 6.43 | 12.86 | 4.49 | 9.38 | 18.89 | 10.66 | 20.49 |
| 1.26 | 3.61 | 7.19 | 2.37 | 6.29 | 12.83 | 4.70 | 9.56 | 19.04 | 10.54 | 20.17 |
| 有研稀土新材料股份有限公司 | 1.25 | 3.63 | 7.32 | 2.33 | 6.39 | 13.09 | 4.76 | 9.16 | 18.83 | 10.54 | 20.18 |
| 1.25 | 3.58 | 7.30 | 2.33 | 6.18 | 12.76 | 4.76 | 9.19 | 18.88 | 10.37 | 20.38 |
| 1.25 | 3.44 | 7.43 | 2.30 | 6.26 | 13.05 | 4.85 | 9.19 | 18.78 | 10.57 | 20.24 |
| 1.22 | 3.59 | 7.34 | 2.27 | 6.30 | 12.77 | 4.85 | 9.45 | 18.85 | 10.68 | 20.12 |
| 1.22 | 3.57 | 7.43 | 2.27 | 6.31 | 13.29 | 4.77 | 9.50 | 18.84 | 10.54 | 20.49 |
| 1.23 | 3.56 | 7.32 | 2.26 | 6.30 | 12.78 | 4.86 | 9.46 | 18.76 | 10.87 | 20.70 |
| 1.26 | 3.50 | 7.42 | 2.33 | 6.20 | 13.20 | 4.74 | 9.32 | 18.75 | 10.83 | 20.37 |
| 1.27 | 3.48 | 7.43 | 2.32 | 6.26 | 13.18 | 4.76 | 9.29 | 19.11 | 10.45 | 20.16 |
| 1.24 | 3.60 | 7.42 | 2.24 | 6.10 | 13.18 | 4.75 | 9.34 | 19.01 | 10.85 | 20.24 |
| 1.24 | 3.62 | 7.26 | 2.23 | 6.39 | 12.81 | 4.68 | 9.59 | 19.14 | 10.68 | 20.43 |
| 1.25 | 3.46 | 7.26 | 2.30 | 6.36 | 12.91 | 4.72 | 9.57 | 18.98 | 10.52 | 19.71 |

表C.1 各实验室ICP-OES法原始测定数据（%）续2

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 江苏金石稀土有限公司 | 1.25 | 3.52 | 7.11 | 2.41 | 6.39 | 12.70 | 4.61 | 9.39 | 18.56 | 10.34 | 20.52 |
| 1.30 | 3.46 | 7.18 | 2.38 | 6.27 | 12.68 | 4.53 | 9.32 | 18.48 | 10.53 | 20.19 |
| 1.29 | 3.47 | 7.18 | 2.42 | 6.29 | 12.84 | 4.49 | 9.28 | 18.62 | 10.46 | 20.64 |
| 1.25 | 3.43 | 7.2 | 2.46 | 6.20 | 12.81 | 4.40 | 9.17 | 18.29 | 10.60 | 20.46 |
| 1.26 | 3.45 | 7.3 | 2.52 | 6.30 | 12.96 | 4.58 | 9.31 | 18.41 | 10.45 | 20.36 |
| 1.27 | 3.46 | 7.21 | 2.48 | 6.32 | 12.77 | 4.52 | 9.27 | 18.65 | 10.42 | 20.08 |
| 1.26 | 3.48 | 7.19 | 2.39 | 6.31 | 12.85 | 4.62 | 9.16 | 18.64 | 10.50 | 20.42 |
| 1.28 | 3.50 | 7.22 | 2.46 | 6.28 | 12.96 | 4.56 | 9.22 | 18.55 | 10.55 | 20.29 |
| 1.26 | 3.46 | 7.29 | 2.49 | 6.28 | 12.78 | 4.52 | 9.28 | 18.69 | 10.52 | 20.59 |
| 1.28 | 3.51 | 7.31 | 2.48 | 6.33 | 12.59 | 4.56 | 9.46 | 18.45 | 10.46 | 20.23 |
| 1.23 | 3.52 | 7.28 | 2.45 | 6.18 | 12.65 | 4.61 | 9.16 | 18.83 | 10.48 | 20.62 |
| 中化地质矿山总局浙江地质勘察院 | 1.19 | 3.52 | 7.19 | 2.04 | 6.08 | 12.80 | 4.45 | 9.76 | 19.85 | 10.37 | 19.77 |
| 1.20 | 3.52 | 7.32 | 1.98 | 6.17 | 13.00 | 4.40 | 9.74 | 19.87 | 10.46 | 19.99 |
| 1.20 | 3.60 | 7.25 | 1.98 | 6.13 | 12.95 | 4.46 | 9.81 | 19.47 | 10.01 | 19.93 |
| 1.20 | 3.60 | 7.17 | 2.05 | 6.20 | 12.83 | 4.53 | 9.80 | 19.56 | 10.30 | 19.94 |
| 1.20 | 3.63 | 7.34 | 2.05 | 6.19 | 13.25 | 4.53 | 9.98 | 19.47 | 10.29 | 20.61 |
| 1.22 | 3.73 | 7.37 | 2.03 | 6.43 | 13.20 | 4.46 | 10.00 | 18.93 | 10.36 | 20.43 |
| 1.16 | 3.77 | 7.33 | 1.99 | 6.44 | 13.29 | 4.47 | 10.11 | 19.06 | 10.39 | 20.29 |
| 1.15 | 3.69 | 7.21 | 2.00 | 6.24 | 13.02 | 4.49 | 10.08 | 19.10 | 10.40 | 19.61 |
| 1.16 | 3.79 | 7.13 | 1.91 | 6.10 | 13.02 | 4.53 | 10.11 | 18.92 | 10.36 | 19.99 |
| 1.16 | 3.64 | 7.13 | 1.91 | 6.16 | 13.09 | 4.56 | 10.17 | 19.25 | 10.33 | 19.88 |
| 1.15 | 3.67 | 7.16 | 2.00 | 6.13 | 13.14 | 4.56 | 9.99 | 19.17 | 10.29 | 19.86 |

表C.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 包头稀土研究研究 | 1.2536 | 3.4764 | 7.1973 | 2.4236 | 6.2582 | 12.7918 | 4.5582 | 9.2855 | 18.5064 | 10.5082 | 20.3491 |
| 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 1.2509 | 3.4573 | 7.1655 | 2.4018 | 6.2845 | 12.7927 | 4.5564 | 9.3291 | 18.5218 | 10.5318 | 20.3236 |
| 内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院 | 1.2418 | 3.5100 | 7.2627 | 2.3609 | 6.3218 | 12.8655 | 4.5927 | 9.5055 | 18.6736 | 10.5555 | 20.5073 |
| 有研稀土新材料股份有限公司 | 1.2436 | 3.5482 | 7.3573 | 2.2891 | 6.2773 | 13.0018 | 4.7727 | 9.3691 | 18.9027 | 10.6273 | 20.2745 |
| 江苏金石稀土有限公司 | 1.2664 | 3.4782 | 7.2245 | 2.4491 | 6.2864 | 12.7809 | 4.5455 | 9.2745 | 18.5609 | 10.4827 | 20.4000 |
| 中化地质矿山总局浙江地质勘察院 | 1.1809 | 3.6509 | 7.2364 | 1.9945 | 6.2064 | 13.0536 | 4.4945 | 9.9591 | 19.3318 | 10.3236 | 20.0273 |

表C.3 各单元的标准差

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 包头稀土研究研究 | 0.032641 | 0.036407 | 0.078114 | 0.070182 | 0.075209 | 0.130063 | 0.073867 | 0.115617 | 0.204170 | 0.103906 | 0.238430 |
| 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 0.034772 | 0.043380 | 0.080668 | 0.072363 | 0.050865 | 0.114899 | 0.084412 | 0.147476 | 0.182801 | 0.173598 | 0.242457 |
| 内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院 | 0.040204 | 0.098691 | 0.105555 | 0.061230 | 0.062260 | 0.119194 | 0.086266 | 0.088472 | 0.263828 | 0.162010 | 0.245768 |
| 有研稀土新材料股份有限公司 | 0.015667 | 0.066606 | 0.070013 | 0.037001 | 0.090453 | 0.200640 | 0.057461 | 0.154432 | 0.137120 | 0.168172 | 0.252759 |
| 江苏金石稀土有限公司 | 0.020136 | 0.030271 | 0.062827 | 0.044149 | 0.058013 | 0.119871 | 0.064244 | 0.095537 | 0.148960 | 0.069727 | 0.186976 |
| 中化地质矿山总局浙江地质勘察院 | 0.025082 | 0.090383 | 0.089585 | 0.049267 | 0.121842 | 0.159642 | 0.051257 | 0.155850 | 0.337633 | 0.116127 | 0.296752 |

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A.4。

表C.4 柯克伦检验

| 实验室 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| Smax值 | 0.040204 | 0.098691 | 0.105555 | 0.072363 | 0.121842 | 0.200640 | 0.086266 | 0.155850 | 0.337633 | 0.173598 | 0.296752 |
| ∑S2 | 5.1709E-03 | 2.6469E-02 | 4.0625E-02 | 1.9656E-02 | 3.8513E-02 | 1.2444E-01 | 3.0080E-02 | 1.0021E-01 | 2.9969E-01 | 1.1381E-01 | 3.6295E-01 |
| C | 0.3126 | 0.3680 | 0.2743 | 0.2664 | 0.3855 | 0.3235 | 0.2474 | 0.2424 | 0.3804 | 0.2648 | 0.2426 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N | N | Y | N | N | N | Y | N | N |
| C临界 | 实验室数p=6，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.3568，1%临界值为0.4068。 | | | | | | | | | | |

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，有歧离值，无离群值。

2.2 格拉布斯检验

表C.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 均值的平均值 | 1.23955 | 3.52015 | 7.24061 | 2.319848 | 6.27242 | 12.88106 | 4.58667 | 9.453788 | 18.74955 | 10.50485 | 20.313636 |
| 均值的标准差 | 3.0023E-02 | 7.1581E-02 | 6.6184E-02 | 1.6891E-01 | 3.8396E-02 | 1.1866E-01 | 9.6509E-02 | 2.6122E-01 | 3.2089E-01 | 1.0160E-01 | 1.6115E-01 |
| 最大均值 | 1.2664 | 3.6509 | 7.3573 | 2.4491 | 6.3218 | 13.0536 | 4.7727 | 9.9591 | 19.3318 | 10.6273 | 20.5073 |
| 最小均值 | 1.1809 | 3.4573 | 7.1655 | 1.9945 | 6.2064 | 12.7809 | 4.4945 | 9.2745 | 18.5064 | 10.3236 | 20.0273 |
| Gmax | 0.893 | 1.827 | 1.763 | 0.765 | 1.286 | 1.454 | 1.928 | 1.934 | 1.815 | 1.205 | 1.202 |
| Gmin | 1.953 | 0.878 | 1.135 | 1.926 | 1.720 | 0.844 | 0.955 | 0.686 | 0.758 | 1.784 | 1.777 |
| 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，有歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表C.6 精密度计算数据

| 统计量 | 镧铈铁-La | | | 镧铈铁-Ce | | | 镧铁-La | | | 铈铁-Ce | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平1 | 水平2 |
| 总平均值 | 1.2396 | 3.5202 | 7.2407 | 2.3200 | 6.2725 | 12.8812 | 4.5868 | 9.4539 | 18.7497 | 10.5050 | 20.3138 |
| T1 | 81.81 | 232.33 | 477.88 | 153.11 | 413.98 | 850.15 | 302.72 | 623.95 | 1237.47 | 693.32 | 1340.7 |
| T2 | 101.4161386 | 817.85933 | 3460.230608 | 355.2384 | 2596.7209 | 10951.07069 | 1388.55646 | 5898.830864 | 23202.382 | 7283.43165 | 27234.931 |
| T3 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| T4 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 |
| T5 | 0.051709091 | 0.2646909 | 0.406254545 | 0.196563636 | 0.385127 | 1.244363636 | 0.3008 | 1.002090909 | 2.9969454 | 1.1380909 | 3.6294545 |
| P | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Sr2 | 0.000861818 | 0.00441152 | 0.006770909 | 0.003276061 | 0.00641879 | 0.020739394 | 0.005013333 | 0.016701515 | 0.04994909 | 0.01896818 | 0.06049091 |
| SL2 | 8.39242E-05 | 8.5736E-06 | 0.001016901 | 0.000545785 | 0.0005569 | 0.002423924 | 0.001011997 | 0.001025624 | 0.00241358 | 0.00209559 | 0.00247858 |
| SR2 | 0.000945742 | 0.00442009 | 0.00778781 | 0.003821846 | 0.00697570 | 0.023163318 | 0.00602533 | 0.017727139 | 0.05236267 | 0.02106377 | 0.06296949 |
| Sr | 0.029357 | 0.066419 | 0.082286 | 0.057237 | 0.080117 | 0.144012 | 0.070805 | 0.129234 | 0.223493 | 0.137725 | 0.245949 |
| SR | 0.030753 | 0.066484 | 0.088249 | 0.061821 | 0.083521 | 0.152195 | 0.077623 | 0.133143 | 0.228829 | 0.145134 | 0.250937 |
| r | 0.082199 | 0.18597 | 0.2304 | 0.16026 | 0.224329 | 0.40323 | 0.1983 | 0.36186 | 0.625780 | 0.3856 | 0.68866 |
| R | 0.086108 | 0.18615 | 0.2471 | 0.17310 | 0.233858 | 0.42615 | 0.2173 | 0.37280 | 0.640721 | 0.4064 | 0.70262 |