稀土国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定

-重铬酸钾滴定法》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2020年5月，根据《关于发送《各向异性钕铁硼磁粉》等18项稀土国家标准及外文版项目任务落实会纪要的通知》（国标委发函[2020]16号）文件，国家标准GB/T 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》制订计划下达，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20200860-T-469，周期为12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

本文件由包头稀土研究院、国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、湖南稀土金属材料研究院、南方稀土高技术股份有限公司、淄博加华新材料资源有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司共七家单位共同编制。

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。

国标（北京）检验认证有限公司是本项目的一验单位。其前身为北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，主营业务涉及第三方检测服务，分析测试仪器装备及配件的研制和销售、标准物质/样品、无损检测设备检定、分析检测人员培训、实验室规划设计、特种功能材料研发与生产等领域。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。

虔东稀土集团股份有限公司是本项目的一验单位。其始创于1988年，现拥有控股子公司14家，致力于稀土资源及其应用产品开发和产业化，是稀土基础材料、稀土功能材料及应用、稀土加工装备等领域的高科技企业。已建立了较完整的科研、试验、生产、检测体系，具有国内先进水平的稀土分离、金属、磁性材料、结构陶瓷、发光材料、催化剂材料、资源回收和加工设备制造等生产线，主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金等60余种产品。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、江西南方稀土高技术股份有限公司、淄博加华新材料资源有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司是本项目的二验单位。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 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》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 |
| 常诚 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 张翼明、龙旭东 | 协助完成方法起草，协助完成精密度实验数据 |
| 修迎、温斌、田佳、朱霓 | 作为一验，对标准方法条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 刘荣丽、陈绯宇、刘延谟、王安丽 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

（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各向异性钕铁硼磁粉》等18项稀土国家标准及外文版项目任务落实会，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、虔东稀土集团股份有限公司等6家单位参与起草。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 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》研发小组，认真总结了前期的工作经验，针对不同稀土铁合金样品的溶解方法、含量范围、试剂用量及加入顺序等问题查阅了大量的文献，利用现有镧铁、铈铁、镝铁、钬铁、钆铁、钇铁、钕铁、镧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 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》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，二验单位完成公共样品精密度实验，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月低，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：

1. 国标（北京）检验认证有限公司提出研究报告 “2.2试剂和材料”中试剂的编写顺序应按照浓度由浓到稀编写。采纳后按GB/T20001.4标准规定顺序排列。
2. 国标（北京）检验认证有限公司提出研究报告 “2.5.4.1将试料置于300ml三角瓶中……溶解后定容于100ml容量瓶” 中三角瓶改为烧杯更合适。采纳后改为“300mL烧杯”。
3. 国标（北京）检验认证有限公司提出研究报告“3.4 氯化亚锡还原实验”即使不加氯化亚锡，也只是后面三氯化钛用得多一点，不会影响实验结果。而氯化亚锡加入量过量会直接影响后续实验结果，建议不加氯化亚锡。因测定高含量铁的样品时不采用氯化亚锡预还原Fe3+离子，会导致后续三氯化钛用量激增，引起酸度等条件的变化，影响测定准确性，同时采用氯化亚锡预还原只要控制好用量并不会影响后续测定，故不采纳。
4. 国标（北京）检验认证有限公司、南方稀土高技术股份有限公司提出研究报告“2.6 分析结果的计算与表述”中公式（1）有误，稀释倍数未在公式中体现。采纳后修改公式增添稀释倍数。
5. 国标（北京）检验认证有限公司、南方稀土高技术股份有限公司建议分取体积适当增大，使滴定体积在20ml以上，以减少误差。采纳后调整为“铁含量10%~20% 分取50mL，铁含量21%~50% 分取20mL，铁含量51%~90% 分取10mL。
6. 虔东稀土集团股份有限公司认为不加过氧化氢与加过氧化氢大部分样品溶样时间基本相同，且不加过氧化氢可以省略用氯化亚锡调成淡黄色，结果对比一致，建议一般情况不加过氧化氢溶样。因根据不同铁合金的工艺不同，其产品质量有所区别，同时为保证样品不被氧化，通常制备样品金属屑或颗粒均比较大，如不加过氧化氢会导致部分样品溶解缓慢或有残渣，故不采纳。

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 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》（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4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》（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4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2021年4月26日~29日在在湖南省长沙市召开了2021年第一次工作会议，会上对《稀土铁合金化学分析方法 第4部分 铁量的测定》（征求意见稿）进行意见征询。会上专家对此方法标准的预审稿进行详细的审阅，并提出许多宝贵意见和建议，具体内容如下：

1. 标准文本中原理描述里面出现了很多符号，建议使用文字描述。采纳后改为文字描述。
2. 标准文本中空白试验和样品测定部分的公式中使用的符号重复，需按要求修改。同时对预审稿中出现的其它编辑性错误进行修改。采纳后对公式符号和文字性错误进行修改。
3. 建议在样品测定过程中，将氯化亚锡还原的操作放在样品分取之后。因氯化亚锡还原需要加热条件下进行，放在分取之后会增添操作步骤，且在溶解样品之后加入氯化亚锡更容易观察铁被还原的颜色变化，避免还原过量，故不采纳。
4. 建议确认不同含量样品的分取体积，要保证标准溶液的滴定体积，必要的话可以进行细分。采纳后调整不用含量样品的分取体积，保证标准溶液消耗量均在15-45mL之间。
5. 在试样溶解时，建议对过氧化氢的使用根据不同样品进行限制，即“必要时使用”。采纳更改操作步骤为“如遇试料较难溶解，则加入0.5mL过氧化氢溶液（5.4）助溶，待样品完全溶解后，趁热滴加氯化亚锡溶液（5.10），并充分摇动，至溶液成浅黄色，冷却至室温，移入100mL容量瓶中稀释至刻度，混匀。”
6. 建议关注《稀土术语》中对稀土铁合金的定义问题，在“规范性应用文件”或适用范围中进行描述。采纳建议，对标准的适用范围进行限定，限定为包含镧铁、铈铁、镝铁、钬铁、钆铁、钇铁、钕铁、镧铈铁的稀土铁合金。

征求意见阶段共发送《稀土铁合金化学分析方法 第4部分 铁量的测定》（征求意见稿）的单位数25个，收到回函的单位数25个，回函并有建议或意见的单位数8个，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2021年7月形成了《稀土铁合金化学分析方法 第4部分 铁量的测定》（送审稿）。

3、审定阶段

4、报批阶段

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：制订后的标准涵盖了镧铁、铈铁、镝铁、钬铁、钆铁、钇铁、钕铁、镧铈铁等全部稀土铁合金铁量的测定，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产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。制定的方法针对不同种类，不同含量的稀土铁合金提供了一种统一的、准确的快速的铁量测定方法，更好的满足客户对检测时效的要求。

（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

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

本项目提出制定时，参考现有GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》等标准中铁含量的测定方法，充分考虑随着稀土应用领域的拓展而日益增多的稀土铁合金种类，采取经典的重铬酸钾滴定法，结合不同稀土铁合金的特点及含量范围，建立一种精炼的、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 26416.4《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》适用于稀土铁合金中铁含量的测定，其测定范围： 10.00%～90.00%。

（二）主要试验和验证情况分析

1 方法原理

试料用盐酸加过氧化氢溶解后，以氯化亚锡将大部分Fe3+还原成Fe2+，以钨酸钠为指示剂，加入硫磷混酸调节酸度至2.5mol/L左右，同时降低Fe2+/Fe3+电极电位，用三氯化钛将剩余Fe3+还原成Fe2+至生成”钨蓝”，用重铬酸钾初调溶液氧化过量的三价钛，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至紫色为终点。

2 条件实验

2.1 称样量确定实验

金属样品较容易出现偏析现象，因此被测元素的含量有时与样品称样量多少有关。为保证样品中被测元素含量均匀，试验了镧铁、镝铁、钬铁、钆铁、钇铁、钕铁、镧铈铁、铈铁等不同种类稀土金属和铁含量从10%到90%范围的称样量对测定结果的影响。随着金属熔炼水平的提高，且大部分稀土金属均采用二次熔炼工艺，偏析现象减少。由结果可知，对于稀土金属样品，称样量0.2g的测定结果与0.50 g、1.0 g、2.0g的测定结果有一定偏差，故稀土金属最少应称样量0.5g，同时考虑到测定含量范围要求，确定称样量为1.0g更为合适，且可以保证样品所测元素含量的均匀。

2.2 溶样条件选择实验

分别称取1.0g（精确到0.0001g）的镝铁（Fe=20.15%）、钕铁（Fe=55.18%）、镧铁（Fe=79.49%）合金样品各6份，分别用20mL盐酸、盐酸双氧水、王水、硝酸、硫酸（1+1）、硫酸（1+1）溶解完全，移入100mL容量瓶中，稀释到刻度，摇匀。按照含量各分取适当试液于300mL三角瓶中，以下按标准步骤进行操作。结果可知测定不同稀土铁合金的铁量时，采用盐酸加过氧化氢溶样速度快、溶液清亮，但加入双氧水氧化体系会导致后续TiCl3的用量增加。

为保证盐酸加过氧化氢溶解样品的方法适合用于其他稀土铁合金样品，参照相关产品标准选取不同类型及含量的样品分别用HCl+H2O2进行溶解实验。结果显示加入过氧化氢溶解效果良好，满足定量检测要求。

2.3 溶解试剂用量实验

分别称取1.0g（精确到0.0001g）的镧铈铁（Fe=89.50%）样品4份，加入不同量的盐酸和过氧化氢进行溶解实验。从实验结果可得，5mL盐酸加0.5mL过氧化氢即可较快速的溶解样品，但为保证能完全溶解各类稀土铁合金，决定采用10mL盐酸加0.5mL过氧化氢为实验条件。

2.4 氯化亚锡还原实验

分别称取1.0g（精确到0.0001g）的镧铁（Fe=79.49%）样品，置于300mL烧杯中，少量水润洗，加10mL盐酸和0.5mL过氧化氢溶液，低温加热至试料完全溶解，趁热滴加氯化亚锡溶液，并充分摇动，至溶液成深黄色、浅黄色、无色，冷却移入100mL容量瓶中，稀释到刻度，摇匀。各分取5mL试液于300mL三角瓶中，以下按实验步骤进行操作。由结果可知，用氯化亚锡将部分Fe3+还原至Fe2+可减少后续三氯化钛用量。滴加氯化亚锡使溶液由橘黄色变为浅黄色，并保持加热状态下黄色不消失即可。如溶液变为无色则说明二氯化锡加入过量，导致结果偏高，

2.5 试剂加入顺序实验

分别移取2.2中采用HCl+H2O2溶解的镧铁试液5mL于300mL三角瓶中，以下按操作步骤进行，分别按照“硫磷混酸-钨酸钠-TiCl3-指示剂”、“钨酸钠-硫磷混酸-TiCl3-指示剂”、“钨酸钠- TiCl3-硫磷混酸-指示剂”、“钨酸钠-TiCl3-指示剂-硫磷混酸”的顺序加入试剂进行测定。结果可知重铬酸钾法测定铁时，只有钨酸钠必须在TiCl3前加入，其余的试剂加入顺序对测定结果无影响，但是调完“钨蓝”后加入硫磷混酸会导致因酸度不足导致溶液变浑浊，影响滴定终点的观测。所以本实验确定试剂加入顺序采用硫磷混酸-钨酸钠-TiCl 3-指示剂。

2.6 精密度实验

准确称取镧铁、钆铁、钇铁（合成）、钕铁（合成）、镧铈铁五个统一样品，置于300mL烧杯中，按照实验方法对统一样进行11次测定，计算样品测定的标准偏差和相对标准偏差，结果RSD%在0.13%~0.55%之间，此方法稳定可靠。

2.7 标准加入回收实验

准确称取镧铁、钆铁、钇铁（合成）、钕铁（合成）、镧铈铁五个统一样品，置于300mL烧杯中，按实验方法溶解样品并定容。按含量范围分取不同体积试液于300mL三角瓶中，向试液中加入不同量的纯铁液，进行回收率实验，回收率为98.8～101.3％，表明本方法的准确度令人满意。

3 结论

本方法确定铁含量的测定范围：10%~90%，试料用盐酸加过氧化氢溶解能保证样品快速完全溶解，以二氯化锡预还原Fe3+，加入硫磷混酸调节酸度至2.5mol/L左右，以钨酸钠为指示剂用三氯化钛将剩余Fe3+还原成Fe2+至生成”钨蓝”，再滴加重铬酸钾初调溶液氧化过量的三价钛，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至紫色为终点。该方法回收率在98.8%~101.3%，RSD在0.13%~0.55%，适用于所有稀土铁合金中铁的含量的测定。

（三）修订的技术内容及依据

通过系统的对不同含量、不同种类的稀土铁合金测定条件实验及验证，修改标准应用范围为稀土铁合金中铁含量的测定，测定范围：10%~90%；修改了方法的测定原理。

依照GB/T 1.1—2020的要求，标准中增加了规范引用文件、增加了术语和定义，将“允许差”修改为“再现性”，删除了质量保证和控制。

通过称样量确定实验，更改了试料的称取量，由5g改为1g。

通过溶解试剂用量条件实验及氯化亚锡还原实验，更改了试料的溶解方法，增加了如遇试料较难溶解，则加入0.5mL过氧化氢溶液助溶，并趁热滴加氯化亚锡溶液还原的步骤。

根据方法称样量、测定范围、标准溶液浓度、测定误差等，增加了不同铁含量的样品对应的分取体积。

通过试剂加入顺序实验，更改了试剂的加入顺序为“硫磷混酸-钨酸钠-TiCl3-指示剂”。

依照GB/T 1.1—2020的要求增加了精密度试验原始数据。标准重复性限、再现性限的确定建立在7家试验室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A。

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

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，供需双方对标准的需求日益明显。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。因此建立一系列精炼、统一的推荐性国家标准，以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，检测项目不完整，与对应的产品标准要求指标不匹配等问题势在必行。

（二）项目的可行性简述

重铬酸钾滴定法测定铁含量的方法作为经典的分析方法被广泛应用于各类化合物、矿物产品的检测之中，GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》等部分稀土铁合金标准已经采用其方法进行铁含量的测定。通过系统的实验、调整方法参数、进行系列科学论证，从而将重铬酸钾滴定法应用于全系稀土铁合金产品的铁量测定必定可行。

随着技术的进步，包头稀土研究院已将重铬酸钾滴定法应用于钕铁、铈铁、镧铁等稀土铁合金铁含量的测定，因为没有相关的国家标准或行业标准而仅仅局限于企业内部使用。本项目的完成将完成方法的标准化，同时通过方法比对、验证试验等试验数据验证方法的可靠性，为方法日后推广打下基础。

（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

铁含量是确定稀土铁合金产品牌号、等级的重要参数之一。采用重铬酸钾滴定法测定稀土铁合金中铁含量作为经典化学分析手段，在检测方面具有操作简单、快速、准确的优势。本方法的制定覆盖了不同含量的全系稀土铁合金产品铁量测定的范围，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，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。本标采用经典的重铬酸钾滴定法，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。

标准审定会上专家认为本标准实验方法经典，实验数据充分，各验证单位认真参与标准的验证过程，征求意见广泛，经多次修改完善后标准文本内容详实，操作性强。未检索到ISO、ASTM等国际标准。专家一致认为《稀土铁合金化学分析方法 第4部分：铁量的测定-重铬酸钾滴定法》达到国际先进水平。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，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

本标准属于稀土铁合金的化学分析方法标准。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

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

本标准涵盖各类稀土铁合金铁量的测定，颁布标准实施后建议废止GB/T 26416.4-2010、XB/T 616.4-2012。

十二、其它应予说明的事项

无。

附件A：精密度数据统计

包头稀土研究院

2021年1月5日

**附件A：精密度数据统计**

**1、**各实验室实验数据

表A.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 13.967 | 28.839 | 50.398 | 70.730 | 89.581 |
| 13.902 | 28.620 | 50.783 | 70.843 | 89.493 |
| 13.925 | 28.643 | 50.225 | 70.607 | 89.365 |
| 14.025 | 28.832 | 50.490 | 70.925 | 89.502 |
| 13.953 | 28.724 | 50.515 | 70.751 | 89.295 |
| 14.052 | 28.770 | 50.575 | 70.669 | 89.366 |
| 14.032 | 28.499 | 50.290 | 70.761 | 89.373 |
| 13.823 | 28.769 | 50.318 | 70.700 | 89.904 |
| 14.027 | 28.888 | 50.379 | 70.597 | 89.698 |
| 13.997 | 28.846 | 50.358 | 70.556 | 89.606 |
| 13.987 | 28.770 | 50.556 | 70.884 | 89.691 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 13.839 | 28.874 | 50.600 | 70.666 | 89.429 |
| 13.858 | 28.848 | 50.390 | 70.558 | 89.446 |
| 13.902 | 28.774 | 50.580 | 70.593 | 89.748 |
| 13.875 | 28.881 | 50.432 | 70.880 | 89.502 |
| 13.888 | 28.884 | 50.625 | 70.711 | 89.567 |
| 13.892 | 28.775 | 50.458 | 70.556 | 89.438 |
| 13.881 | 28.669 | 50.552 | 70.752 | 89.553 |
| 13.709 | 28.779 | 50.575 | 70.689 | 89.612 |
| 13.714 | 28.796 | 50.498 | 70.598 | 89.719 |
| 13.789 | 28.828 | 50.612 | 70.677 | 89.666 |
| 13.854 | 28.688 | 50.379 | 70.752 | 89.718 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 13.590 | 28.825 | 50.530 | 71.180 | 89.640 |
| 13.601 | 28.406 | 50.270 | 70.910 | 89.550 |
| 13.480 | 28.964 | 50.287 | 71.180 | 89.740 |
| 13.611 | 28.764 | 50.270 | 70.840 | 89.740 |
| 13.507 | 28.834 | 50.376 | 70.910 | 89.449 |
| 13.627 | 28.755 | 50.200 | 71.040 | 89.556 |
| 13.469 | 28.768 | 50.265 | 70.796 | 89.747 |
| 13.418 | 28.903 | 50.198 | 70.575 | 89.440 |
| 13.457 | 28.750 | 50.265 | 70.815 | 89.560 |
| 13.579 | 28.684 | 50.197 | 70.737 | 89.655 |
| 13.492 | 28.705 | 50.365 | 70.840 | 89.438 |
| 湖南稀土金属材料研究院 | 14.104 | 28.935 | 50.342 | 71.138 | 89.525 |
| 14.031 | 28.948 | 50.404 | 71.033 | 89.723 |
| 14.028 | 28.843 | 50.382 | 70.991 | 89.629 |
| 14.027 | 28.936 | 50.384 | 71.026 | 89.716 |
| 13.985 | 28.784 | 50.495 | 70.922 | 90.069 |
| 13.947 | 28.767 | 50.210 | 70.531 | 89.501 |
| 13.862 | 28.862 | 50.017 | 70.596 | 89.105 |
| 13.909 | 28.864 | 50.410 | 70.881 | 89.741 |
| 14.125 | 28.978 | 50.138 | 70.624 | 89.870 |
| 14.023 | 28.913 | 50.199 | 70.954 | 89.669 |
| 14.021 | 28.852 | 50.291 | 70.634 | 89.959 |
| 南方稀土高技术股份有限公司 | 13.603 | 28.765 | 50.516 | 70.926 | 89.260 |
| 13.649 | 28.696 | 50.349 | 70.874 | 89.293 |
| 13.618 | 28.789 | 50.181 | 71.075 | 89.824 |
| 13.699 | 28.721 | 50.416 | 70.874 | 89.370 |
| 13.634 | 28.747 | 50.282 | 70.673 | 89.726 |
| 13.705 | 28.734 | 50.463 | 70.957 | 89.572 |
| 13.602 | 28.687 | 50.396 | 70.622 | 89.313 |
| 13.656 | 28.825 | 50.329 | 71.058 | 89.526 |
| 13.648 | 28.703 | 50.506 | 70.838 | 89.513 |
| 13.597 | 28.627 | 50.406 | 70.778 | 89.225 |
| 13.712 | 28.834 | 50.339 | 70.800 | 89.638 |
| 淄博加华新材料资源有限公司 | 13.898 | 28.950 | 50.430 | 71.114 | 90.519 |
| 13.824 | 29.011 | 50.430 | 71.369 | 90.715 |
| 13.683 | 28.794 | 50.601 | 71.482 | 90.789 |
| 13.717 | 29.036 | 50.259 | 71.310 | 90.452 |
| 13.871 | 28.928 | 50.430 | 70.944 | 91.091 |
| 13.811 | 29.211 | 50.259 | 70.944 | 90.475 |
| 13.760 | 29.056 | 50.259 | 71.369 | 90.577 |
| 13.762 | 28.978 | 50.261 | 71.009 | 90.638 |
| 13.811 | 29.274 | 50.361 | 70.956 | 90.995 |
| 13.858 | 29.212 | 50.265 | 70.988 | 90.733 |
| 13.881 | 28.945 | 50.311 | 71.429 | 91.242 |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 13.842 | 28.753 | 50.422 | 70.614 | 90.135 |
| 13.964 | 29.114 | 50.198 | 70.999 | 90.364 |
| 13.941 | 29.086 | 50.381 | 71.100 | 90.282 |
| 14.023 | 28.892 | 50.469 | 70.574 | 90.241 |
| 14.033 | 28.963 | 50.135 | 70.782 | 90.032 |
| 13.945 | 28.891 | 50.269 | 70.861 | 89.854 |
| 13.877 | 28.944 | 50.700 | 70.945 | 90.311 |
| 13.965 | 28.873 | 50.448 | 70.834 | 90.138 |
| 14.012 | 28.836 | 50.265 | 71.043 | 90.215 |
| 13.869 | 29.055 | 50.396 | 70.878 | 89.994 |
| 13.958 | 29.010 | 50.155 | 70.922 | 90.037 |

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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 13.9718 | 28.7455 | 50.4443 | 70.7294 | 89.5340 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 13.8365 | 28.7996 | 50.5183 | 70.6756 | 89.5816 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 13.5301 | 28.7598 | 50.2930 | 70.8930 | 89.5923 |
| 湖南稀土金属材料研究院 | 14.0056 | 28.8802 | 50.2975 | 70.8482 | 89.6825 |
| 南方稀土高技术股份有限公司 | 13.6475 | 28.7389 | 50.3803 | 70.8614 | 89.4782 |
| 淄博加华新材料资源有限公司 | 13.8069 | 29.0359 | 50.3515 | 71.1740 | 90.7478 |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 13.9481 | 28.9470 | 50.3489 | 70.8684 | 90.1457 |

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 |
| 包头稀土研究研究 | 0.068103 | 0.116561 | 0.159082 | 0.119843 | 0.183921 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.069122 | 0.073241 | 0.090751 | 0.097958 | 0.119533 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.072855 | 0.143558 | 0.098891 | 0.182619 | 0.120606 |
| 湖南稀土金属材料研究院 | 0.077392 | 0.067967 | 0.141820 | 0.211713 | 0.257192 |
| 南方稀土高技术股份有限公司 | 0.042245 | 0.061970 | 0.098963 | 0.142122 | 0.200956 |
| 淄博加华新材料资源有限公司 | 0.069631 | 0.144409 | 0.111269 | 0.217527 | 0.261078 |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 0.063377 | 0.111670 | 0.166028 | 0.164349 | 0.155068 |

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 |
| Smax实验室 | 4 | 6 | 7 | 4 | 8 |
| Smax值 | 0.077392 | 0.144409 | 0.166028 | 0.217527 | 0.261078 |
| ∑S2 | 3.1363E-02 | 8.1343E-02 | 1.1318E-01 | 1.9666E-01 | 2.6140E-01 |
| C | 0.1910 | 0.2564 | 0.2436 | 0.2406 | 0.2608 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=7，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.2616，1%临界值为0.3068。 | | | | |

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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 13.8209 | 28.8438 | 50.3762 | 70.8643 | 89.8232 |
| 均值的标准差 | 1.7708E-01 | 1.1442E-01 | 8.0948E-02 | 1.5855E-01 | 4.6424E-01 |
| 最大均值 | 14.0056 | 29.0359 | 50.5183 | 71.1740 | 90.7478 |
| 最小均值 | 13.5301 | 28.7389 | 50.2930 | 70.6756 | 89.4782 |
| Gmax | 1.043 | 1.679 | 1.755 | 1.954 | 1.992 |
| Gmin | 1.642 | 0.917 | 1.028 | 1.190 | 0.743 |
| G临界值 | 实验室数p=8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 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 |  |
| 总平均值 | 13.8210 | 28.8439 | 50.3763 | 70.8643 | 89.8232 |
| T1 | 1064.212 | 2220.976 | 3878.97 | 5456.549 | 6916.3833 |
| T2 | 14708.54316 | 64061.73368 | 195408.4133 | 386674.6741 | 621251.9589 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 3.1363E-01 | 8.1343E-01 | 1.1318E+00 | 1.9666E+00 | 2.6140E+00 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.004480434 | 0.011620491 | 0.01616787 | 0.028093912 | 0.037342737 |
| SL2 | 0.001686774 | 0.002702036 | 0.006315617 | 0.001955554 | 0.005043141 |
| SR2 | 0.006167208 | 0.014322527 | 0.022483487 | 0.030049465 | 0.042385878 |
| Sr | 0.066936 | 0.107798 | 0.127153 | 0.167612 | 0.193243 |
| SR | 0.078532 | 0.119677 | 0.149945 | 0.173348 | 0.205878 |
| r | 0.187421 | 0.301835 | 0.356028 | 0.469315 | 0.541080 |
| R | 0.219888 | 0.335095 | 0.419846 | 0.485374 | 0.576459 |