稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法

氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定

（方法2 X荧光）

编制说明（送审稿）

虔东稀土集团股份有限公司

艾科锐检测技术有限公司

2022年04月20日

《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》

1. 工作简况
2. 任务来源

2020年11月，工业和信息化部管理委员会下达2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知-工信厅科【2020】263号文件，其中行业标准《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定》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，由国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司负责起草，项目计划编号为2020-1618T-XB，完成年限2021。

2. 项目的必要性简述

稀土复合钇锆陶瓷材料是已经技术成熟且进行批量成产的一类稀土陶瓷材料，广泛地应用于电子信息、能源、国防军工、生物医学等领域，是高新技术的重要材料基础。研究表明，稀土复合钇锆陶瓷材料性能与其化学成分之间有着密切的关系。因此建立氧化锆、氧化钇、氧化铪含量测定的相关标准，是十分必要的。

3.项目（方法2 X 荧光）编制组单位简况

3.1编制组成员单位

项目（方法2 X 荧光）编制组由虔东稀土集团股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、中国科学院赣江创新研究院、国家钨与稀土产品质量检验检测中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、广东省科学院工检中心共七家单位组成。本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长X射线荧光光谱仪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。

3.2负责起草单位简介

**虔东稀土集团股份有限公司**：是本项目（方法2 X 荧光）负责起草单位，是本项目负责起草单位，始创于1988年，是集稀土基础材料、稀土功能材料和稀土加工装备制造为一体的高新技术企业集团。集团总资产超30亿，集团现拥有境内外控股子公司24家。主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金、磁性材料、荧光粉、钇锆结构陶瓷、稀土催化剂和专业加工设备等60余种产品。是国内稀土行业重点骨干企业之一。公司以“创造价值、成就希望、奉献社会”为宗旨，以“勤奋、务实、创新、发展”为精神，凭借在行业领先的技术水平及市场拓展能力，面向全球稀土市场提供高性能增值产品和多元化解决方案，力争为社会发展提供最好的稀土应用产品和服务！虔东稀土集团股份有限公司在标准修订过程中，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。

3.3参与起草单位简介

**福建省长汀金龙稀土有限公司**：是本项目（方法2 X 荧光）的一验单位。福建省长汀金龙稀土有限公司是厦门钨业股份有限公司的全资子公司，主要从事稀土分离、稀土精深加工和稀土功能材料的研发与应用。公司占地800亩，厂房建筑面积32万平方米，总投资40亿元，目前已建成5000吨稀土分离、3000吨稀土金属、2000吨高纯稀土氧化物、1300吨三基色荧光粉、6000吨钕铁硼磁性材料、2500吨钕铁硼表面处理生产线，拥有从稀土矿开采→稀土分离→稀土金属＋深加工（荧光粉、磁性材料）等较为完整的产业链。福建省长汀金龙稀土有限公司检测中心于2015年通过了中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，拥有雄厚的分析检测技术力量和一系列国内外先进的精密分析仪器，包括超高矫顽力永磁高温测量仪（PFM）、X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、扫描电子显微镜(SEM)、脉冲式BH退磁曲线测试设备（PBH）、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、清洁度检测设备等共70多台套，充分保障了检测结果的可靠性。多年来主导和参与了30项国家、行业标准的起草，拥有丰富的标准制定经验。

**包头稀土研究院**：是本项目（方法2 X 荧光）的一验单位。是以稀土冶金、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。拥有雄厚的分析检测技术力量和先进的检测设备，具有中国合格评定国家认可委员会实验室认可（CNAS）和内蒙古市场监督管理局实验室认定（CMA）资质，多年来承担多项国家、行业稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作，积累了丰富的检测经验。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。

**中国科学院赣江创新研究院**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。中国科学院赣江创新研究院（简称赣江创新院）由中国科学院与江西省人民政府共同出资创建，于2020年7月由中央编办批准成立。，聚焦资源绿色高效分离、高端材料开发，开展相关领域基础性、战略性、前瞻性研究，突破领域前沿科学难题和核心关键技术。围绕资源利用的技术研究全链条，设置资源前沿与交叉中心、资源与生态环境研究所、材料与化学研究所、材料与物理研究所、系统工程与装备研究所等5个研究单元。与国家重点实验室、工程技术中心、技术创新中心、中科院重点实验室和中科院工程实验室等创新平台，协同形成“物理—化学—化工—材料”等多学科的基础研发平台，构建“基础研究—技术开发—工程应用—技术装备”研发技术链，建设成为功能最全、规模最大、技术最先进、科技服务为一体的综合性科技创新平台。

**国家钨与稀土产品质量检验检测中心**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。国家钨与稀土产品检验检测中心2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。其主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广，以及标准研究与制定等工作。近年来，中心参主导制定国家标准5项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准30多项。

**中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。中国科学院海西研究院厦门稀土研究中心立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，以稀土功能材料开发应用为导向，前瞻布局稀土科技研发，有效聚集稀土科研力量，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。通过国家认监委审核，获得国家级CMA资质认证资格。拥有材料组分分析、纳米与生物光子学、波谱分析测试、微纳结构分析、晶相材料分析、材料物性检测和材料与器件加工等多个平台。

**广东省科学院工检中心**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。广东省科学院工业分析检测中心作为中国检验检测服务的开拓者和领先者，是一家集检测、计量、失效分析、产品质量评价等为一体的专业性检测机构。主要业务涉及矿冶、新材料、化工、环保、资源综合利用及实验室规划设计等领域。近十年来承担国家、省级、市级项目50余项。获得省部级科技进步奖25项。累计申请专利30件，其中授权发明专利13件，实用新型专利3件。主持和参与制修订国家、行业标准350余项，出版专著6部，发表论文300余篇。

4.主要工作过程

4.1起草阶段

2021年4月26日～4月29日全国稀土标准化技术委员会在湖南省长沙市召开“稀土标准论证会暨2021年第一次稀土标准工作会议” 会议完成了13项国家、行业标准和外文版项目的任务落实。

2021年7月2日稀土标委[2021] 24号文“关于发送2021年第一次、第二次全国稀土标准工作会议标准计划任务落实情况的通知” 稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法1 ICP-AES）、（方法2 X荧光）任务落实如下图1显。

图1 任务落实会议纪要



确定了方法相关系列标准研制时间表，2022年8月底前召开审定会。

虔东稀土集团股份有限公司接受任务后，立即成立了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》研发小组，认真总结了前期的工作经验进行条件试验摸索，形成试验方法。

2022年3月初，开始统一样品的制备

2022年3月11日，建立验证工作交流群。

2022年3月11日，完成了统一样品的制备、调研了参与单位“X荧光样杯口径”对统一样品的选择；并开始根据实验项目压制“统一样样片”。验证单位统一样品选择如下表1示，实验项目对应“统一样样片”明细如下表2示。

表1 验证单位统一样选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 验证单位 | “压制好的”or“粉末” |
| 1 | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 压制好的 |
| 2 | 包头稀土研究院 | 压制好的 |
| 3 | 中国科学院赣江创新研究院 | 粉末 |
| 4 | 国家钨与稀土产品质量检验检测中心 | 压制好的 |
| 5 | 中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所 | 压制好的 |
| 6 | 广东省科学院工检中心 | 粉末 |

注：虔东的样杯直径是50mm，如果贵单位的样杯直径相同，我们可以把样品压制好再寄给您。如不一致，我们将给您发粉末样品。

表2 实验项目及统一样样片

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验项目 | 样片编号 | 一验单位 | 二验单位 |
| 样片个数 | 样片个数 |
| 标准系列 | YZrHf-1 | 2 | 2 |
| YZrHf-2 | 2 | 2 |
| YZrHf-3 | 2 | 2 |
| YZrHf-4 | 2 | 2 |
| YZrHf-5 | 2 | 2 |
| YZrHf-6 | 2 | 2 |
| YZrHf-7 | 2 | 2 |
| 测定范围 | YZrHf-1 | 6 | / |
| 称样量 | 统一样1# 3g | 2 | / |
| 统一样1# 5g | 2 | / |
| 统一样1# 8g | 2 | / |

表2续 实验项目及统一样样片

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验项目 | 样片编号 | 一验单位 | 二验单位 |
| 样片个数 | 样片个数 |
| 加标回收 | 加标样1# | 2 | / |
| 加标样2# | 2 | / |
| 精密度 | 统一样1# | 6 | 6 |
| 统一样2# | 6 | 6 |
| 统一样3# | 6 | 6 |
| 合计 | 48 | 32 |

注：共计12个样品，7个标准系列、3个统一样、2个加标样。

2022年3月14日，“粉末”统一样，完成邮寄（中国科学院赣江创新研究院、广东省科学院工检中心）

2022年3月15日，“压制好的”统一样，完成邮寄（福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、国家钨与稀土产品质量检验检测中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所）

2022年3月15日，虔东稀土集团股份有限公司完成了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》方法研究报告，并发送给验证单位进行数据的验证工作。

2022年3月17、18日，完成统一样品签收确认工作，补发了福建省长汀金龙稀土有限公司“2#统一样样片”

2022年3月21日，中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所，返回二验验证报告。

2022年3月22日，包头稀土研究院，返回一验验证报告。

2022年3月23日，中国科学院赣江创新研究院，返回二验验证报告。

2022年3月24日，福建省长汀金龙稀土有限公司，返回一验验证报告。

2022年3月25日，国家钨与稀土产品质量检验检测中心，返回二验验证报告。

2022年3月28日，广东省科学院工检中心，返回二验验证报告。

2022年3月28日，编制组内部梳理文件，标准预审做准备。

在验证报告中，验证单位提出意见如下：

1. 国家钨与稀土产品质量检验检测中心

（1）5.5.3空白实验，这个空白实验是直接压硼酸吗？这个空白实验的意义不明确，后续也没有体现空白实验的数据；——本方法（X荧光）空白实验无意义，研究报告中没有空白实验，5.5.3空白实验文本“笔误”已修正。

（2）仪器工作条件中峰位、背景偏角、LL、和UL，应根据每家仪器的峰型来定，建议不要指定；——研究报告中，为推荐仪器工作条件，具体“中峰位、背景偏角、LL、和UL”，会上专家一起讨论。

（3）研究报告中检出限的确认，建议氧化锆和氧化铪的检出限的确定是否考虑采用低含量的样品重新检测计算；——不采纳，氧化锆和氧化铪 常量检测。

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《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》（征求意见稿）。

4.2 征求意见阶段

2022年3月28日，《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

4.3 预审阶段

全国稀土标准化技术委员会于2022年3月29日，组织召开了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定》标准预审线上会，与会代表和专家对标准预审稿提出了修改意见，会议纪要如下：

1） 研究报告2.1范围，Y、Zr、Hf的测量范围和方法1统一。

2） 研究报告2.5.3 仪器工作条件，分析条件以附录形式体现。

3） 研究报告3.3检出限和方法测定范围，删除检出限的条件实验。

4） 研究报告3.4加标回收试验，加标回收改为方法1和方法2相比对，Zr用重量法确认。

5） 文本5.6分析结果的计算，增加“计算结果保留两位有效数字。两次平行测定结果的绝对差值不大于表3相应重复性限时，取其平均值为测定结果”

2022年3月31日，完成数据确认及标准样片传递。对部分离群数据确认，要求数据离群验证单位确认数据；验报告中，验证数据个数据未达11个（包头稀土研究院、福建省长汀金龙稀土有限公司、国家钨与稀土产品质量检验检测中心），要求传递“样片”补充实验数据。广东省科学院工检中心因是“粉末统一样”要求压制样片，补充实验数据。

2022年4月2日，完成方法1、方法2，互相验证统一样邮寄。

2022年4月6日，中国科学院赣江创新研究院，重新返回二验验证报告。

2022年4月8日，包头稀土研究院，重新返回一验验证报告。

2022年4月10日，完成方法2补充实验，验证单位统一样邮寄。

2022年4月13日，广东省科学院工检中心、国家钨与稀土产品质量检验检测中心，重新返回二验验证报告。

2022年4月14日，完成方法1、方法2，之间相互验证试验（虔东、国合）。

2022年4月15日，根据预审时专家意见及方法1编制组交流意见，编制了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定》征求意见稿，通过邮箱发送至 等单位。

2022年4月15日，完成补充试验，并发送给一验单位。

2022年4月20日，完成数据统计分析。并与国合协同完成标准审定稿。

4.4 审定阶段

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：本文件的制定为行业内形成稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定提供了科学、规范的分析测试方法，为提高检测结果的可靠性和可比性以及产品质量控制提供重要依据，对于推动稀土复合钇锆陶瓷材料产业发展具有十分重要的作用；

3.适用性：本标准以满足我国稀土复合钇锆陶瓷材料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

本标准为制订标准，在标准的制订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1方法测定范围

本标准适用于稀土复合钇锆陶瓷粉中氧化锆、氧化钇、氧化铪的测定。本标准的测定范围以国内现行的产品标准GB/T 31968-2015《稀土复合钇锆陶瓷粉》（氧化钇5.00%~13.75%，氧化锆和氧化铪的合量为余量）和YS/T 1270-2018《氧化钇稳定氧化锆粉末》中规定的氧化钇元素的含量范围（氧化钇5%~22%，氧化锆和氧化铪的合量为余量）为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，同时考虑到以后新配方稀土复合钇锆陶瓷粉的研发和生产以及不合格产品的出现，故本标准的测定范围确定为氧化锆：74.00%~94.50%，氧化钇：4.50%~23.00%，氧化铪：1.00%~3.00%。

2称样量试验

分别称取复合钇锆陶瓷粉统一样1#3.0g、5.0g、8.0g按2.5.4压制成型。将制备好的样片按2.5.3工作条件测量，得到各元素的强度值见表3：

表3 不同称样量中各元素X荧光强度值（kcps）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | Y | Zr | Hf |
| 3.0g | 69.948 | 396.175 | 13.004 |
| 5.0g | 69.860 | 396.671 | 13.056 |
| 8.0g | 69.799 | 395.633 | 13.010 |

由表3可见，对于粉末压片法称样量3.0g、5.0g、8.0g对元素Y、Zr、Hf的X荧光强度没有明显变化。为了保证样品在压制过程中能平铺至钢模中，故采用5.0g称样量。

3 分析条件的选择

由于复合钇锆陶瓷粉中主体元素为钇、锆、铪，其他共存元素含量较低，对主体元素的干扰可忽略。主体元素中锆对钇的谱线干扰严重，必须加以校正扣除，由于不同的仪器分辨率不同，校正系数值不同，试验考察的分析线校正系数见表4。

表4分析线校正系数

|  |  |
| --- | --- |
| 待测元素 | 干扰元素 |
| Y | Zr | Hf |
| Y | / | -0.3704 | - |
| Zr | - | / | - |
| Hf | - | - | / |

4 准确度试验

4.1与方法1结果比对

按照本标准方法1 ICP-OES法与方法2 X-RF法分别对统一样1#、2#、3#进行测定，测定结果见表5。

表5方法1、方法2结果比对

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 元素 | 本单位ICP-OES法 | 国合ICP-OES法 | X-RF法 | 与本单位ICP法相对偏差，% | 与国合ICP法相对偏差，% |
| 1# | Y2O3 | 5.412 | 5.50 | 5.449 | -0.68 | -0.94 |
|  | ZrO2 | 92.625 | 92.57 | 92.559 | 0.07 | -0.01 |
|  | HfO2 | 1.962 | 1.92 | 1.992 | -1.53 | 3.61 |
| 2# | Y2O3 | 7.322 | 7.30 | 7.203 | 1.63 | -1.35 |
|  | ZrO2 | 90.803 | 90.78 | 90.842 | -0.04 | 0.07 |
|  | HfO2 | 1.875 | 1.92 | 1.954 | -4.21 | 1.74 |
| 3# | Y2O3 | 13.422 | 13.52 | 13.358 | 0.48 | -1.21 |
|  | ZrO2 | 84.774 | 84.70 | 84.819 | -0.05 | 0.14 |
|  | HfO2 | 1.804 | 1.78 | 1.823 | -1.05 | 2.36 |

从表5结果中可以看出，本单位两个方法的相对偏差在-4.21%~1.63%之间，不同起草单位两个方法的相对偏差在-1.35%~3.61%之间，准确度较高，能够满足分析要求。

4.2氧化锆

参照YS/T 568.1-2008《氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化锆和氧化铪合量的测定 苦杏仁酸重量法》进行氧化锆、氧化铪合量的准确度实验。实验结果见表6。

表6氧化锆、氧化铪合量结果比对

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 元素 | X-RF法 | 重量法 | 相对偏差，% |
| 1# | ZrO2+ HfO2 | 94.551 | 94.42 | 0.14 |
| 2# | ZrO2+ HfO2 | 92.796 | 92.49 | 0.33 |
| 3# | ZrO2+ HfO2 | 86.642 | 86.79 | -0.17 |

从表6结果中可以看出，两个方法的相对偏差在-0.17%~0.33%之间，准确度较高，能够满足分析要求。

5 精密度试验

5.1起草单位的精密度试验

5.1 原始数据统计和检验

 主起草单位对各试验室内数据进行了均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并就各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见附件A~G（带\*数据为离群数据）。

5.2 对于岐离和离群数据的分析

由于本方法测定元素的质量分数较低，试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：实验室测定结果与参考值之差|Xmax-μ0|不大于CD′（μ0理论上为真值，在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值，Xmax为最大偏离数据），则数据符合要求留用，否则舍去。CD′按照下式计算：

$$CD^{'}=\sqrt{(δ\_{E}/\sqrt{2})^{2}-U^{2}}$$

 式中：δE为相近测试标准(现行国标离子型稀土矿混合稀土氧化物)规定的实验室之间允许差Δ，U为测量不确定度，由于试验样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。试验数据取舍评价结果见表7。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

表7数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 评价 |
| 广东科院 | Zr | 1 | Cochrane检验 | 离群 | 84.991 | 84.849 | 0.142 | 0.80 | 0.566 | 留用 |
| 包头稀土 | Zr | 2 | Cochrane检验 | 离群 | 91.178 | 90.883 | 0.295 | 0.80 | 0.566 | 留用 |
| 赣江创新 | Zr | 2 | 组内Grubbs检验 | 离群(Xmax) | 91.044 | 90.929 | 0.115 | 0.80 | 0.566 | 留用 |
| 赣江创新 | Zr | 3 | Cochrane检验 | 离群 | 92.750 | 92.589 | 0.161 | 0.80 | 0.566 | 留用 |
| 国检中心 | Y | 1 | Cochrane检验 | 离群 | 5.625 | 5.460 | 0.165 | 0.30 | 0.212 | 留用 |
| 赣江创新 | Y | 2 | 组内Grubbs检验 | 离群(Xmin) | 7.207 | 7.222 | 0.015 | 0.30 | 0.212 | 留用 |
| 包头稀土 | Y | 2 | Cochrane检验 | 离群 | 6.994 | 7.204 | 0.210 | 0.30 | 0.212 | 留用 |
| 广东科院 | Hf | 1 | Cochrane检验 | 离群 | 1.658 | 1.759 | 0.101 | 0.15 | 0.106 | 留用 |
| 广东科院 | Hf | 3 | Cochrane检验 | 离群 | 2.037 | 1.935 | 0.102 | 0.15 | 0.106 | 留用 |

为了考察本方法的精密度，6家验证单位按照起草单位制定的实验方案进行了验证试验，并对3种统一样品11次，试验数据统计和检验结果见附件A~C。

6 结论

本方法确定了复合钇锆陶瓷材料氧化锆、氧化钇、氧化铪量的测定，采用X-射线荧光光谱法，精密度和准确度均能满足分析的要求，结果稳定可靠，能满足产品标准对样品成分分析的要求。该方法符合行业推荐标准方法要求。

四、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。

五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土复合钇锆陶瓷材料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。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

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

 编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

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

1、首先应站在实施前保证标准文本的充足供应，使每个生产企业及检测机构等都能及时获得本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2、建议稀土复合钇锆陶瓷材料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

无。

十一、其它应予说明的事项

无。

十二、推广应用的预期效果

本标准的制定为行业内形成稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定提供了科学、规范的分析测试方法，为提高检测结果的可靠性和可比性以及产品质量控制提供重要依据，对于推动稀土复合钇锆陶瓷材料产业发展具有十分重要的作用。

附件A：Zr精密度数据统计

A.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表A.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 84.82 | 84.83 | 84.829 | 84.814 | 84.825 | 84.83 | 84.794 | 84.807 | 84.816 | 84.819 | 84.829 | 84.81936 | 0.011316 | 0.013341 | 2.241372 | 0.93993 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 84.802 | 84.93 | 84.926 | 84.837 | 84.842 | 84.889 | 84.976 | 84.874 | 84.877 | 84.867 | 84.923 | 84.88573 | 0.049992 | 0.058894 | 1.674807 | 1.805737 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 84.788 | 84.732 | 84.831 | 84.756 | 84.783 | 84.712 | 84.802 | 84.721 | 84.753 | 84.751 | 84.671 | 84.75455 | 0.04524 | 0.053378 | 1.84671 | 1.68997 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 84.905 | 84.913 | 84.916 | 84.854 | 84.872 | 84.912 | 84.928 | 84.973 | 84.95 | 84.957 | 84.873 | 84.91391 | 0.037359 | 0.043996 | 1.603608 | 1.581707 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 84.808 | 84.816 | 84.805 | 84.821 | 84.821 | 84.819 | 84.816 | 84.809 | 84.819 | 84.82 | 84.814 | 84.81527 | 0.005623 | 0.00663 | 1.826911 | 1.018543 | 无异常值 |
| 国检中心 | 84.847 | 84.881 | 84.83 | 84.87 | 84.847 | 84.782 | 84.874 | 84.818 | 84.845 | 84.853 | 84.864 | 84.84645 | 0.028451 | 0.033533 | 2.265439 | 1.214199 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 84.985 | 84.927 | 84.894 | 84.805 | 84.925 | 84.95 | 84.975 | 84.802 | 84.926 | 84.991 | 84.822 | 84.90927 | 0.070331 | 0.082831 | 1.52526 | 1.162041 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.4172 柯克伦检验结论：实验室广东省科学院的数据组离群（高度异常） |

表A.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 90.821 | 90.825 | 90.826 | 90.831 | 90.841 | 90.842 | 90.845 | 90.852 | 90.856 | 90.86 | 90.864 | 90.84209 | 0.014903 | 0.016405 | 1.415239 | 1.470141 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 90.926 | 90.934 | 90.976 | 90.995 | 91.01 | 91.022 | 91.047 | 91.121 | 91.158 | 91.163 | 91.178 | 91.04818 | 0.092492 | 0.101586 | 1.320999 | 1.403562 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 90.843 | 90.906 | 90.914 | 90.921 | 90.931 | 90.941 | 90.951 | 90.966 | 91.025 | 91.053 | 91.113 | 90.96036 | 0.076054 | 0.083613 | 1.543156 | 2.00694 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 90.885 | 90.887 | 90.896 | 90.903 | 90.907 | 90.913 | 90.927 | 90.939 | 90.94 | 90.98 | 91.044 | 90.92918 | 0.047176 | 0.051882 | 0.936534 | 2.433832 | 歧离(Xmax) |
| 厦门稀土所 | 90.845 | 90.845 | 90.854 | 90.854 | 90.855 | 90.857 | 90.858 | 90.858 | 90.862 | 90.862 | 90.864 | 90.85582 | 0.00629 | 0.006923 | 1.719912 | 1.300774 | 无异常值 |
| 国检中心 | 90.729 | 90.739 | 90.756 | 90.758 | 90.767 | 90.777 | 90.785 | 90.799 | 90.801 | 90.808 | 90.844 | 90.77845 | 0.033467 | 0.036867 | 1.477689 | 1.958481 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 90.705 | 90.721 | 90.723 | 90.728 | 90.75 | 90.753 | 90.767 | 90.793 | 90.794 | 90.835 | 90.88 | 90.76809 | 0.05356 | 0.059008 | 1.177945 | 2.089409 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.411 柯克伦检验结论：实验室包头稀土研究院的数据组离群（高度异常） |

表A.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 92.547 | 92.55 | 92.553 | 92.556 | 92.559 | 92.561 | 92.561 | 92.564 | 92.564 | 92.564 | 92.57 | 92.559 | 0.006885 | 0.007438 | 1.742979 | 1.59773 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 92.651 | 92.696 | 92.714 | 92.693 | 92.709 | 92.747 | 92.726 | 92.658 | 92.635 | 92.652 | 92.654 | 92.685 | 0.036827 | 0.039733 | 1.357713 | 1.683565 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 92.622 | 92.643 | 92.659 | 92.635 | 92.646 | 92.667 | 92.642 | 92.641 | 92.631 | 92.629 | 92.669 | 92.644 | 0.015349 | 0.016568 | 1.433293 | 1.628742 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 92.543 | 92.626 | 92.554 | 92.699 | 92.617 | 92.583 | 92.487 | 92.634 | 92.75 | 92.56 | 92.602 | 92.605 | 0.073603 | 0.079481 | 1.603196 | 1.970029 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 92.544 | 92.549 | 92.549 | 92.556 | 92.556 | 92.557 | 92.558 | 92.563 | 92.567 | 92.573 | 92.575 | 92.55882 | 0.009898 | 0.010693 | 1.49714 | 1.634914 | 无异常值 |
| 国检中心 | 92.429 | 92.4 | 92.462 | 92.464 | 92.427 | 92.474 | 92.485 | 92.479 | 92.486 | 92.484 | 92.488 | 92.46164 | 0.029763 | 0.03219 | 2.070884 | 0.885776 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 92.633 | 92.631 | 92.563 | 92.603 | 92.633 | 92.54 | 92.662 | 92.536 | 92.565 | 92.689 | 92.67 | 92.61136 | 0.053556 | 0.057829 | 1.407191 | 1.449627 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.4966 柯克伦检验结论：实验室赣江创新研究院的数据组离群（高度异常） |

A.2重复性限r与再现性限R的计算

|  |  |
| --- | --- |
| 计算项 | 水 平  |
| 1 | 2 | 3 |
| 总平均值 | 84.84922 | 90.88317 | 92.58926 |
| T1 | 6533.39 | 6998.004 | 7129.373 |
| T2 | 554353.3 | 636001.5 | 660103.7 |
| T3 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.118571 | 0.20815 | 0.109087 |
| P | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.001694 | 0.002974 | 0.001558 |
| SL2 | 0.003202 | 0.010055 | 0.00503 |
| SR2 | 0.004896 | 0.013028 | 0.006588 |
| Sr | 0.041157 | 0.05453 | 0.039476 |
| SR | 0.069974 | 0.114141 | 0.081168 |
| r | 0.115239 | 0.152685 | 0.110534 |
| R | 0.195926 | 0.319594 | 0.22727 |

附件B：Y精密度数据统计

B.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表B.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 5.452 | 5.45 | 5.446 | 5.446 | 5.453 | 5.442 | 5.457 | 5.44 | 5.439 | 5.46 | 5.45 | 5.448636 | 0.006772 | 0.124281 | 1.423056 | 1.678132 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 5.462 | 5.431 | 5.409 | 5.429 | 5.416 | 5.385 | 5.401 | 5.463 | 5.476 | 5.466 | 5.455 | 5.435727 | 0.030486 | 0.560852 | 1.663933 | 1.321008 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 5.488 | 5.476 | 5.471 | 5.476 | 5.484 | 5.459 | 5.509 | 5.515 | 5.51 | 5.51 | 5.472 | 5.488182 | 0.019564 | 0.356481 | 1.491582 | 1.370768 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 5.403 | 5.398 | 5.4 | 5.404 | 5.394 | 5.4 | 5.399 | 5.395 | 5.396 | 5.402 | 5.402 | 5.399364 | 0.003325 | 0.061578 | 1.613202 | 1.394463 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 5.442 | 5.442 | 5.429 | 5.444 | 5.432 | 5.427 | 5.436 | 5.432 | 5.441 | 5.441 | 5.454 | 5.438182 | 0.007872 | 0.144749 | 1.420509 | 2.0095 | 无异常值 |
| 国检中心 | 5.603 | 5.625 | 5.559 | 5.569 | 5.62 | 5.538 | 5.533 | 5.542 | 5.528 | 5.541 | 5.528 | 5.562364 | 0.036933 | 0.663982 | 0.930429 | 1.695941 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 5.467 | 5.498 | 5.425 | 5.41 | 5.433 | 5.486 | 5.446 | 5.427 | 5.466 | 5.432 | 5.416 | 5.446 | 0.029168 | 0.535594 | 1.234209 | 1.782747 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3741 柯克伦检验结论：实验室国检中心的数据组离群（高度异常） |

表B.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 7.183 | 7.193 | 7.194 | 7.194 | 7.196 | 7.2 | 7.21 | 7.211 | 7.217 | 7.217 | 7.223 | 7.203455 | 0.012739 | 0.176841 | 1.60571 | 1.534345 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 6.994 | 7.002 | 7.009 | 7.052 | 7.11 | 7.126 | 7.149 | 7.164 | 7.176 | 7.217 | 7.224 | 7.111182 | 0.084949 | 1.194586 | 1.379434 | 1.328067 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 7.099 | 7.143 | 7.212 | 7.23 | 7.234 | 7.239 | 7.24 | 7.275 | 7.275 | 7.288 | 7.33 | 7.233182 | 0.065233 | 0.90186 | 2.056958 | 1.484187 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 7.207 | 7.218 | 7.218 | 7.22 | 7.222 | 7.225 | 7.225 | 7.225 | 7.225 | 7.228 | 7.229 | 7.222 | 0.006181 | 0.08558 | 2.426943 | 1.132573 | 歧离(Xmin) |
| 厦门稀土所 | 7.189 | 7.19 | 7.191 | 7.195 | 7.195 | 7.196 | 7.2 | 7.202 | 7.206 | 7.207 | 7.215 | 7.198727 | 0.00815 | 0.113211 | 1.193569 | 1.996719 | 无异常值 |
| 国检中心 | 7.231 | 7.26 | 7.275 | 7.277 | 7.283 | 7.299 | 7.307 | 7.308 | 7.324 | 7.326 | 7.333 | 7.293 | 0.031177 | 0.427491 | 1.988651 | 1.283001 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 7.106 | 7.119 | 7.132 | 7.133 | 7.136 | 7.162 | 7.167 | 7.18 | 7.207 | 7.217 | 7.242 | 7.163727 | 0.043781 | 0.611155 | 1.318532 | 1.787804 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.4933 柯克伦检验结论：实验室包头稀土研究院的数据组离群（高度异常） |

表B.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 13.356 | 13.341 | 13.37 | 13.37 | 13.352 | 13.357 | 13.377 | 13.37 | 13.345 | 13.348 | 13.347 | 13.35755 | 0.012291 | 0.092017 | 1.346126 | 1.582807 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 13.463 | 13.349 | 13.355 | 13.441 | 13.428 | 13.385 | 13.303 | 13.406 | 13.398 | 13.405 | 13.359 | 13.39018 | 0.046238 | 0.345314 | 1.885497 | 1.574852 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 13.503 | 13.534 | 13.445 | 13.519 | 13.508 | 13.568 | 13.472 | 13.561 | 13.524 | 13.54 | 13.597 | 13.52464 | 0.043189 | 0.319333 | 1.843921 | 1.675527 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 13.385 | 13.372 | 13.377 | 13.381 | 13.372 | 13.375 | 13.369 | 13.37 | 13.38 | 13.375 | 13.372 | 13.37527 | 0.005022 | 0.037545 | 1.249107 | 1.93702 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 13.355 | 13.344 | 13.368 | 13.356 | 13.341 | 13.338 | 13.352 | 13.361 | 13.348 | 13.349 | 13.35 | 13.35109 | 0.008734 | 0.065421 | 1.498765 | 1.935904 | 无异常值 |
| 国检中心 | 13.368 | 13.332 | 13.444 | 13.4 | 13.407 | 13.447 | 13.342 | 13.407 | 13.391 | 13.385 | 13.354 | 13.38882 | 0.037818 | 0.282456 | 1.502431 | 1.538489 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 13.32 | 13.352 | 13.367 | 13.413 | 13.391 | 13.39 | 13.333 | 13.411 | 13.416 | 13.335 | 13.399 | 13.37518 | 0.035298 | 0.263908 | 1.563304 | 1.156381 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3084 柯克伦检验结论：无异常值 |

B.2重复性限r与再现性限R的计算

|  |  |
| --- | --- |
| 计算项 | 水 平  |
| 1 | 2 | 3 |
| 总平均值 | 5.459779 | 7.20361 | 13.39468 |
| T1 | 420.403 | 554.678 | 1031.39 |
| T2 | 2295.487 | 3995.897 | 13815.36 |
| T3 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.036459 | 0.146274 | 0.069319 |
| P | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000521 | 0.00209 | 0.00099 |
| SL2 | 0.002676 | 0.003037 | 0.003406 |
| SR2 | 0.003197 | 0.005126 | 0.004397 |
| Sr | 0.022822 | 0.045713 | 0.031469 |
| SR | 0.056539 | 0.071599 | 0.066308 |
| r | 0.063902 | 0.127995 | 0.088112 |
| R | 0.15831 | 0.200478 | 0.185663 |

附件C：Hf精密度数据统计

C.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查

表C.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 1.824 | 1.829 | 1.801 | 1.816 | 1.823 | 1.813 | 1.829 | 1.823 | 1.839 | 1.833 | 1.824 | 1.823091 | 0.01031 | 0.565509 | 2.142721 | 1.543111 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 1.735 | 1.721 | 1.719 | 1.722 | 1.73 | 1.726 | 1.721 | 1.72 | 1.725 | 1.728 | 1.718 | 1.724091 | 0.005262 | 0.305217 | 1.15748 | 2.073099 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 1.709 | 1.734 | 1.725 | 1.725 | 1.71 | 1.72 | 1.726 | 1.718 | 1.723 | 1.709 | 1.732 | 1.721 | 0.008775 | 0.509876 | 1.367527 | 1.481487 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 1.731 | 1.732 | 1.733 | 1.731 | 1.733 | 1.733 | 1.731 | 1.727 | 1.731 | 1.735 | 1.727 | 1.731273 | 0.002453 | 0.141699 | 1.741697 | 1.519352 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 1.837 | 1.84 | 1.827 | 1.823 | 1.838 | 1.843 | 1.832 | 1.83 | 1.833 | 1.831 | 1.836 | 1.833636 | 0.00587 | 0.320118 | 1.812049 | 1.595223 | 无异常值 |
| 国检中心 | 1.785 | 1.787 | 1.726 | 1.73 | 1.746 | 1.771 | 1.784 | 1.775 | 1.764 | 1.762 | 1.782 | 1.764727 | 0.021877 | 1.239701 | 1.7702 | 1.018073 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 1.695 | 1.721 | 1.739 | 1.783 | 1.683 | 1.661 | 1.692 | 1.788 | 1.658 | 1.674 | 1.78 | 1.715818 | 0.04958 | 2.889576 | 1.166162 | 1.455869 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=00.771 柯克伦检验结论：实验室广东省科学院的数据组离群（高度异常） |

表C.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 1.953 | 1.961 | 1.952 | 1.956 | 1.958 | 1.949 | 1.958 | 1.948 | 1.954 | 1.947 | 1.963 | 1.954455 | 0.005279 | 0.270125 | 1.411989 | 1.618622 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 1.827 | 1.841 | 1.841 | 1.849 | 1.85 | 1.848 | 1.835 | 1.852 | 1.833 | 1.828 | 1.843 | 1.840636 | 0.008846 | 0.480603 | 1.541501 | 1.284584 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 1.815 | 1.827 | 1.804 | 1.788 | 1.804 | 1.763 | 1.83 | 1.805 | 1.82 | 1.806 | 1.811 | 1.806636 | 0.018699 | 1.03502 | 2.333614 | 1.249456 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 1.85 | 1.848 | 1.854 | 1.852 | 1.849 | 1.85 | 1.845 | 1.85 | 1.851 | 1.848 | 1.849 | 1.849636 | 0.002335 | 0.126268 | 1.985172 | 1.868397 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 1.943 | 1.936 | 1.956 | 1.941 | 1.936 | 1.953 | 1.93 | 1.955 | 1.953 | 1.955 | 1.942 | 1.945455 | 0.009288 | 0.477437 | 1.66387 | 1.135347 | 无异常值 |
| 国检中心 | 1.925 | 1.945 | 1.926 | 1.924 | 1.918 | 1.928 | 1.924 | 1.92 | 1.938 | 1.934 | 1.932 | 1.928545 | 0.008042 | 0.416995 | 1.311308 | 2.046093 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 2.073 | 2.115 | 2.042 | 2.065 | 2.06 | 2.044 | 2.161 | 2.136 | 1.923 | 2.141 | 1.987 | 2.067909 | 0.070531 | 3.410764 | 2.05453 | 1.319849 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.8904 柯克伦检验结论：实验室广东省科学院的数据组离群（高度异常） |

表C.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | RSD,% | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 虔东稀土 | 1.984 | 1.991 | 1.993 | 1.998 | 1.983 | 1.989 | 1.995 | 1.999 | 1.997 | 1.99 | 1.997 | 1.992364 | 0.0055 | 0.276075 | 1.702351 | 1.206521 | 无异常值 |
| 包头稀土研究院 | 1.887 | 1.873 | 1.877 | 1.878 | 1.875 | 1.868 | 1.873 | 1.879 | 1.889 | 1.882 | 1.891 | 1.879273 | 0.007281 | 0.387456 | 1.548163 | 1.610589 | 无异常值 |
| 福建长汀金龙 | 1.89 | 1.882 | 1.87 | 1.89 | 1.87 | 1.874 | 1.848 | 1.845 | 1.859 | 1.861 | 1.859 | 1.868 | 0.015323 | 0.820299 | 1.500993 | 1.435733 | 无异常值 |
| 赣江创新研究院 | 1.883 | 1.879 | 1.879 | 1.881 | 1.884 | 1.887 | 1.882 | 1.879 | 1.875 | 1.88 | 1.879 | 1.880727 | 0.003197 | 0.169966 | 1.791682 | 1.962319 | 无异常值 |
| 厦门稀土所 | 1.995 | 1.991 | 1.998 | 1.981 | 2.012 | 2.016 | 2.008 | 2.019 | 2.015 | 2.001 | 1.997 | 2.003 | 0.011967 | 0.597435 | 1.838447 | 1.337053 | 无异常值 |
| 国检中心 | 1.968 | 1.975 | 1.979 | 1.967 | 1.953 | 1.988 | 1.982 | 1.979 | 1.986 | 1.975 | 1.984 | 1.976 | 0.010188 | 0.515599 | 2.257507 | 1.17783 | 无异常值 |
| 广东省科学院 | 1.9 | 1.871 | 2.012 | 1.988 | 1.934 | 1.974 | 1.891 | 2.037 | 1.969 | 1.879 | 1.914 | 1.942636 | 0.05658 | 2.912518 | 1.266116 | 1.667802 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.8477 柯克伦检验结论：实验室广东省科学院的数据组离群（高度异常） |

C.2重复性限r与再现性限R的计算

|  |  |
| --- | --- |
| 计算项 | 水 平  |
| 1 | 2 | 3 |
| 总平均值 | 1.759091 | 1.913325 | 1.934571 |
| T1 | 135.45 | 147.326 | 148.962 |
| T2 | 238.4339 | 282.4058 | 288.3997 |
| T3 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.031882 | 0.055869 | 0.037765 |
| P | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000455 | 0.000798 | 0.00054 |
| SL2 | 0.00246 | 0.007856 | 0.003316 |
| SR2 | 0.002915 | 0.008655 | 0.003856 |
| Sr | 0.021342 | 0.028251 | 0.023227 |
| SR | 0.053993 | 0.09303 | 0.062096 |
| r | 0.059756 | 0.079103 | 0.065036 |
| R | 0.15118 | 0.260484 | 0.173869 |