《稀土铁合金化学分析方法第8部分：硅量的测定

钼蓝分光光度法》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1、计划批复

2020年8月，根据《国家标准化管理委员会下达2020年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发[2020]37号）文件，国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第8部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法》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，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，项目计划编号为20202881-T-496，周期为24个月。

2、项目编制组单位

编制组成员包括国标（北京）检验认证有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、江西理工大学、江阴加华新材料资源有限公司。

（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

国标（北京）检验认证有限公司是国家有色金属及电子材料分析测试中心、国家有色金属质量监督检验中心的挂靠单位。公司除了装备有大量国际先进水平、国内领先水平的分析检测设备，还拥有大量自主知识产权的技术，主要有：材料中微量、痕量杂质元素的原子发射光谱、ICP质谱及辉光放电质谱分析技术；金属及无机材料溶解、分离、富集样品处理技术；标准物质、标准溶液研制生产校准仪器技术。应用国际先进分析检测仪器设备研究开发新技术新方法，并获得专利30余项。起草了200余个国家标准、行业标准，研制标准样品/物质100余种。国标（北京）检验认证有限公司是北京有色金属研究总院（我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构）下属的二级单位。自总院进行稀土分离提纯起，即开始从事稀土矿物和各种稀土产品的检测工作。作为主要的稀土分析研究的单位，国标公司成为了中国稀土学会理化检验专业委员会的挂靠单位，在推动我国稀土分析科研方面做出了贡献。国标（北京）检验认证有限公司作为项目牵头单位，完成了项目所有的条件试验，并形成试验报告，将试验报告发送至各个验证单位，组织、协调各验证单位工作，并收集所有的精密度数据，进行数据处理。

福建省长汀金龙稀土有限公司是厦门钨业股份有限公司全资子公司，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—精深加工等较为完整的产业链。金龙稀土检测中心2015年通过了中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，实验室面积2700平方米，共有人员67人，拥有国内外先进的精密分析仪器共70多台。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。

中国北方稀土（集团）高科技股份有限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。

赣州晨光稀土新材料股份有限公司现有员工300余人，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。

厦门稀土材料研究所是中国科学院海西研究院下属的二级机构，作为首批福建省新型研发机构，已建有福建省清洁核能燃料系统与材料联合创新重点实验室、福建省稀土工程研究中心、厦门稀土光电功能材料重点实验室和厦门市重大科技创新公共服务平台等多个平台。该所公共技术服务中心先后获得中科院、福建省及厦门市创新平台等多项经费支持，已经具备了一定的科研服务能力。同时针对社会需求，成立中科院福建物质结构研究所厦门检验检测中心已通过国家认监委审核，获得国家级CMA资质认证资格，面向全社会提供更好的测试服务。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。

江西理工大学分析测试中心是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，自2003年成立以来， 已拥有总价值约6,000万元的先进大中型分析测试仪器，总面积约2000平方米，在成分与结构分析方面的仪器设备已基本配套， 并于2006年通过资质认定(计量认定)，中心具有雄厚的师资力量与技术力量，是为学校教学、科研提供分析测试服务的公共大平台，也是分析测试技术、方法的研发中心和培养高层次人才的重要实验基地。同时它面向社会开放，积极为地方的科研、经济建设服务。目前，中心拥有等离子体发射光谱仪、等离子体质谱仪、X荧光光谱仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、多晶X射线衍射仪、单晶衍射仪、热分析系统、激光共焦拉曼光谱、多功能材料物理特性测量系统等40余台的各类大型分析仪器和试验装置。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。

江阴加华新材料资源有限公司江阴加华新材料资源有限公司是由加拿大NEO公司和江阴市稀土材料厂于1993年10月28日合资组建，并由加拿大NEO公司控股的企业，占地面积82,000平方米，现有资产1.8亿元人民币。公司现有员工500人，其中科技人员近百人，占职工的19%左右。厂区各车间布局合理，绿化成荫，环境优美。生产工艺、分析装备先进，现年生产能力达3000吨。公司是专业生产高纯单一稀土氧化物及共沉物产品的企业，其中高纯氧化镧、高纯氧化钇、高纯氧化钇铽、高纯氧化钇铕是公司的主要产品，同时批量生产分析用各种高纯稀土基体，正在从事标准物质氧化钇、氧化钇铕等研发。公司负责或共同负责氧化镧、氧化镨、氧化钇、氧化钇铕和微量钙、微量铈和稀土氧化比表面积测定等国家标准分析方法起草工作和其他国标方法的复验工作。公司有全套小试、中试设备的实验室，并与AMR英国阿冰顿和以色列的实验室共同为用户生产各种规格的新品。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。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草单位及工作职责见表1。

表1 主要起草单位及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草单位 | 工作职责 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 负责方法本方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 福建省长汀金龙稀土有限公司  中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司  厦门稀土材料研究所 | 作为一验，对条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 赣州晨光稀土新材料股份有限公司  厦门稀土材料研究所  江西理工大学  江阴加华新材料资源有限公司 | 作为二验，提供了方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

1、起草阶段

2020年8月全国稀土标准化技术委员会召开会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为国标（北京）检验认证有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、江西理工大学、江阴加华新材料资源有限公司参与方法起草，其中国标（北京）检验认证有限公司为主起草单位。2021年12月召开预审会。

在验证过程中，各验证单位提出建议如下：

1. 厦门稀土研究所：建议8.6.1中补充“以下步骤同8.5.1”，采纳。
2. 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司：
3. 建议溶样品时加入过氧化氢，帮助铁更快地反应完全。不采纳，过氧化氢未赶尽会影响后续试验的氧化还原。
4. 建议钼酸铵室温稳定时间的条件试验，增加15min的条件试验。采纳。
5. 福建省长汀金龙有限公司：
6. 建议在称样量的条件实验中，增大称重区间，比如增加0.5g和3g的条件实验。采纳。
7. 800nm吸收波长数据也比较稳定，也可以考虑增加800nm吸收波长。不采纳，800nm吸光值与810nm接近，同时也比较稳定。但是根据干扰最小，波长最大原则选择810nm即可。
8. 镧铈铁、铈铁合金反应速率极慢，建议样品处理中“加入约20mL水，40mL混合酸（2.3.1）”，修改为“加入约20mL水（除了镧铈铁、铈铁合金），加入40mL混合酸（2.3.1），5mL过氧化氢溶液”。部分采纳。
9. 精密度实验与结果比对建议：增加描述ICP测试的基本方法流程，比如分析线和标准系列等。采纳。
10. 测定下限均小于0.0050%，建议分析方法的测定下限修改为0.0050%-0.20%，另外精密度数据有一组已超出方法测试范围。采纳。
11. 根据3.9中的数据无法直接得出下面给出的结论：“铁含量过高的基体对硅元素测定结果存在影响”。是否有可能是稀土基体带来的基体效应。3.10中使用的基体为含稀土基体，但2.6.3.2中仅使用Fe基体。不采纳，因为3.9中钆铁、钬铁证明稀土基体对硅含量没有影响。

2、征求意见阶段

2021年10月下旬各相关验证单位完成一验和二验，返回验证报告和意见。完成精密度试验和数据统计工作。根据征求意见，修改征求意见稿并形成预审稿。

2021年12月1日以网络会议的形式召开2021年第五次标准工作会。会上对《稀土铁合金化学分析方法 第8部分：硅含量的测定钼蓝分光光度法》进行意见征询。专家提出意见主要如下：

1. 称样量建议为2g；并备注文字：稀土铁合金容易发生偏析，如果样品严重不均匀，可增大称样量。
2. 波长选择试验中，研究报告中体现出7种稀土氧化物和纯铁的数据。
3. 将硫酸试剂改成以mol/L为单位。
4. 抗坏血酸条件试验：用标准点的最高点做试验。
5. 模拟不同浓度的铁基体，测试对Si的影响，证明铁含量与基体匹配的关系。
6. 重新收集验证单位数据，保留三位有效数字，重新计算精密度数据；补充统一样品实验，含量在0.005-0.015之间。

3、审定阶段

全国稀土标委会标准论证会暨2022年第三次标准工作会于2022年4月25日至4月27日，以网络会议的形式召开。 根据会议安排，对《稀土铁合金化学分析方法 第8部分：硅含量的测定钼蓝分光光度法》分析标准的审定工作。

二、标准编制原则

本标准起草过程遵循以下原则：

（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：本标准的修订根据最新的标准化文件的结构和起草规则编写；依据最新的产品标准指标；标准中重复性限、再现性限数据根据GB/T 6379.2进行了规范的数据分析和处理；本标准的修订还在原有镝铁合金化学分析方法基础上，整合了镧铁合金、铈铁合金、钆铁合金、钬铁合金、钇铁合金中硅含量的测定方法，建立一系列精炼、统一的推荐性国家标准。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。

（三）适用性：本标准的修订以适用产品为主要原则。修订中综合考虑了所涉及各产品标准的各方面技术指标，对影响分析质量的条件,全面考虑了影响程度。结合实际运用情况对测定范围等各分析条件的确定，进行了深度考量。本标准能胜任对标准所涵盖产品的日常或更苛刻条件下的检测运用。本标准除考虑了与产品兼容外，修订中还考虑了使用简单、快速准确、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求。

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

试样以稀酸溶解，在稀酸介质中，硅与钼酸铵形成硅钼杂多酸，在硫酸和草酸介质中分解磷、砷杂多酸，用抗坏血酸还原硅钼杂多酸为蓝色低价络合物，于分光光度计波长810nm处测定吸光度，以标准曲线法求得相应的硅量。本标准适用于稀土铁合金中硅量的测定，测定范围是0.005~0.20%。

2、适用范围

本标准适用于稀土铁合金中硅量的测定，测定范围是0.005~0.20%。

（二）主要试验和验证情况分析

1 条件实验部分

1.1称样量实验

根据原钆铁行标，根据不同含量，试验选择的称样量为1g及2g。为了考察该称样量下样品的均匀性是否满足检测要求，试验对每种合金样品进行6次平行测定，实验结果表明试料的均匀性良好，称样量大于1g时，基本满足均匀性的要求。

1.2波长选择

选择标准曲线中间点（40µgSi）和空白按方法进行显色，测量其在600nm—900nm波长范围的吸光度；同时分别称取2.0000g氧化镧、氧化铈、氧化镝、氧化钬、氧化钆、氧化钇及纯铁，按方法进行溶解，定容于200mL容量瓶，分取5mL至50mL容量瓶定容，分别在600nm-900nm波长范围内以水为参比测量吸光度。测试结果发现，稀土元素及纯铁均无吸光度。同时根据干扰最小，最大吸收原则选择810nm为吸收波长。

1.3样品溶样酸的选择

据原钆铁行标，试验选择用40mL盐酸硝酸混酸溶解试样（180mL盐酸和60mL硝酸，用水稀释至1000mL)。

1.4 溶液酸度的影响

溶液的酸度对形成硅酸络离子很重要，过大或过小均使结果偏低。本试验中，称取钆铁试样1g。在最大波长810nm下进行酸度试验。采用硫酸（6mol/L）调节溶液的酸度，分别加入0、0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0mL硫酸。结果表面，硫酸体积在0.4mL时，吸光度最高，所以本实验选择加入0.4mL硫酸调节酸度。

1.5硅钼杂多酸室温稳定时间的选择

分别选择10℃、15℃、20℃、25℃、30℃室温，稳定时间分别为5min、10min、15min、20min、25min、30min，进行试验。试验结果表明，当室温低于15℃时，稳定时间低于20min时硅钼杂多酸的形成不完全，实验结果偏低；稳定时间为25min、30min时，硅钼杂多酸形成完全，测定结果稳定性好。所以选用硅钼杂多酸稳定时间为30min。

1.6草硫混酸加入量的选择

选择草硫混酸的加入量分别为0.5mL、1.0mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL进行试验，试验结果表明，草硫混酸加入量在3.0 mL-6.0 mL时，吸光度稳定，所以选择加入5 mL草硫混酸。

1.7抗坏血酸加入量的选择

选择抗坏血酸的加入量分别为2.0mL、4.0mL、5.0mL、6.0mL、8.0mL进行试验。试验结果表明，抗坏血酸的加入量为5.0-8.0mL时硅钼杂多酸的还原完全，结果稳定可靠，所以选择抗坏血酸加入量为5.0 mL。

1.8显色时间的选择

分别选择10℃、15℃、20℃、25℃、30℃室温，稳定时间分别为5min、10min、15min、20min、25min、30min、60min，进行试验。当室温低于20℃时，显色时间低于20min时硅钼杂多酸的形成不完全，实验结果偏低；显色时间不低于30min时，硅钼杂多酸形成完全，测定结果稳定性好。所以选用硅钼杂多酸显色时间为30min。

1.9基体对测定结果的影响

配置混合稀土基体溶液、铁基体溶液浓度均为10mg/mL。考察不同浓度的稀土基体、铁基体对硅量测定的影响。加入硅标准溶液（2µg)，以标准曲线法进行测定，考察干扰浓度最大量对待测元素最小量的影响，以加标回收率作为考察指标。试验结果表明，稀土基体对硅含量测定无影响；铁基体含量≥0.4mg/mL时，回收率较低，基体对硅含量的测定存在影响。因此，镧铁、铈铁、镧铈铁合金中基体对硅元素测定结果存在影响，所以，配制标准溶液时需进行基体匹配。

1.10基体变化对测定结果的影响

镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金主要有三种规格，分别含镧或铈或镧铈合量为10%、15%和20%，而系列标准溶液基体不可能和实际产品完全一致，只能近似匹配。模拟配制含铁比例不同的基体（基体总浓度为10g/L），加入硅标准溶液20µg按方法测定。以（含铁80%）系列标准工作溶液测定各浓度变化，结果表明当基体组分在上述范围内变动时，可以用近似基体匹配法。

1.11准确度试验

根据含量范围，进行加标回收试验，测得加标回收率在96%-102%之间，实验结果比较理想，此方法稳定可靠。

2 结论

试样使用钼蓝分光光度法可准确测定稀土铁合金中硅的含量，结果稳定可靠，测定范围：0.005％～0.20％。

（三）精密度的确定依据

本标准重复性限、再现性限的确定建立在7家试验室7个水平样品数据的统计分析基础上，参照GB/T 6379.2测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法，精密度原始数据进行了统计、检验。具体见试验报告。

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

本标准为首次起草，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

（二）项目的可行性简述

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。

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，计划在GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》的基础上，整合现有16项稀土铁合金行业方法标准，提出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。

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。 随着稀土铁合金产品种类和应用领域的不断开发，供需双方对标准的需求日益明显。本部分标准是服务于稀土铁合金产品的分析技术标准，对于国内相关产品质量控制起到了规范化和普及化的作用，通过标准化工作提升了方法检测数据的准确度，减少产品供需双方关于检测数据的纠纷。

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

本部分标准完全满足现行国家法规的要求，与其他现行标准不冲突。

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

标准颁布实施后，需要国家有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

国标（北京）检验认证有限公司

2021年11月

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 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1#国标检验 | 0.0162 | 0.0281 | 0.0510 | 0.0801 | 0.106 | 0.202 |
| 0.0153 | 0.0252 | 0.0502 | 0.0772 | 0.099 | 0.201 |
| 0.0151 | 0.0268 | 0.0521 | 0.0748 | 0.102 | 0.205 |
| 0.0141 | 0.0258 | 0.0527 | 0.0788 | 0.105 | 0.194 |
| 0.0150 | 0.0272 | 0.0526 | 0.0805 | 0.103 | 0.192 |
| 0.0157 | 0.0251 | 0.0493 | 0.0753 | 0.105 | 0.199 |
| 0.0148 | 0.0273 | 0.0507 | 0.0742 | 0.103 | 0.201 |
| 0.0152 | 0.0258 | 0.0542 | 0.0770 | 0.105 | 0.190 |
| 0.0161 | 0.0243 | 0.0492 | 0.0761 | 0.100 | 0.192 |
| 0.0152 | 0.0280 | 0.0491 | 0.0777 | 0.099 | 0.202 |
| 0.0161 | 0.0262 | 0.0489 | 0.0796 | 0.101 | 0.205 |
| 2#长汀金龙 | 0.0162 | 0.0270 | 0.0482 | 0.0751 | 0.098 | 0.196 |
| 0.0151 | 0.0233 | 0.0486 | 0.0790 | 0.098 | 0.203 |
| 0.0158 | 0.0232 | 0.0500 | 0.0822 | 0.100 | 0.201 |
| 0.0162 | 0.0270 | 0.0518 | 0.0778 | 0.102 | 0.199 |
| 0.0168 | 0.0262 | 0.0492 | 0.0809 | 0.102 | 0.195 |
| 0.0153 | 0.0261 | 0.0516 | 0.0768 | 0.103 | 0.202 |
| 0.0162 | 0.0232 | 0.0518 | 0.0782 | 0.099 | 0.205 |
| 0.0153 | 0.0250 | 0.0492 | 0.0771 | 0.101 | 0.193 |
| 0.0152 | 0.0251 | 0.0521 | 0.0742 | 0.103 | 0.199 |
| 0.0149 | 0.0271 | 0.0528 | 0.0751 | 0.102 | 0.196 |
| 0.0143 | 0.0249 | 0.0529 | 0.0782 | 0.102 | 0.202 |
| 3#北方稀土 | 0.0172 | 0.0279 | 0.0513 | 0.0782 | 0.102 | 0.192 |
| 0.0152 | 0.0251 | 0.0502 | 0.0788 | 0.099 | 0.201 |
| 0.0151 | 0.0269 | 0.0479 | 0.0718 | 0.101 | 0.196 |
| 0.0168 | 0.0287 | 0.0519 | 0.0803 | 0.097 | 0.199 |
| 0.0150 | 0.0300 | 0.0533 | 0.0802 | 0.096 | 0.198 |
| 0.0153 | 0.0258 | 0.0492 | 0.0751 | 0.098 | 0.194 |
| 0.0163 | 0.0266 | 0.0473 | 0.0743 | 0.099 | 0.195 |
| 0.0163 | 0.0286 | 0.0518 | 0.0759 | 0.101 | 0.198 |
| 0.0162 | 0.0292 | 0.0492 | 0.0734 | 0.100 | 0.195 |
| 0.0169 | 0.0267 | 0.0502 | 0.0776 | 0.099 | 0.196 |
| 0.0176 | 0.0288 | 0.0493 | 0.0743 | 0.097 | 0.205 |
| 4#赣州晨光 | 0.0171 | 0.0238 | 0.0524 | 0.0779 | 0.109 | 0.207 |
| 0.0172 | 0.0234 | 0.0522 | 0.0778 | 0.104 | 0.208 |
| 0.0167 | 0.0235 | 0.0511 | 0.0773 | 0.107 | 0.202 |
| 0.0177 | 0.0226 | 0.0508 | 0.0767 | 0.109 | 0.204 |
| 0.0173 | 0.0240 | 0.0518 | 0.0774 | 0.109 | 0.206 |
| 0.0174 | 0.0243 | 0.0527 | 0.0789 | 0.111 | 0.209 |
| 0.0170 | 0.0224 | 0.0536 | 0.0783 | 0.106 | 0.205 |
| 0.0171 | 0.0235 | 0.0517 | 0.0786 | 0.107 | 0.201 |
| 0.0175 | 0.0208 | 0.0516 | 0.0776 | 0.108 | 0.204 |
| 0.0172 | 0.0231 | 0.0530 | 0.0781 | 0.099 | 0.183 |
| 0.0174 | 0.0230 | 0.0520 | 0.0791 | 0.107 | 0.202 |
| 5#厦门稀土 | 0.0171 | 0.0309 | 0.0574 | 0.0763 | 0.107 | 0.210 |
| 0.0173 | 0.0314 | 0.0577 | 0.0767 | 0.107 | 0.211 |
| 0.0174 | 0.0314 | 0.0578 | 0.0769 | 0.107 | 0.211 |
| 0.0174 | 0.0314 | 0.0582 | 0.0771 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0175 | 0.0304 | 0.0581 | 0.0765 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0175 | 0.0308 | 0.0581 | 0.0773 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0175 | 0.0309 | 0.0581 | 0.0773 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0176 | 0.0309 | 0.0580 | 0.0774 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0176 | 0.0309 | 0.0581 | 0.0767 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0176 | 0.0309 | 0.0580 | 0.0773 | 0.103 | 0.211 |
| 0.0177 | 0.0309 | 0.0581 | 0.0773 | 0.103 | 0.212 |
| 6#江西理工 | 0.0186 | 0.0295 | 0.0560 | 0.0769 | 0.103 | 0.204 |
| 0.0192 | 0.0297 | 0.0556 | 0.0753 | 0.103 | 0.201 |
| 0.0199 | 0.0283 | 0.0560 | 0.0778 | 0.110 | 0.202 |
| 0.0195 | 0.0298 | 0.0562 | 0.0789 | 0.107 | 0.202 |
| 0.0200 | 0.0288 | 0.0551 | 0.0783 | 0.106 | 0.211 |
| 0.0195 | 0.0286 | 0.0558 | 0.0797 | 0.108 | 0.211 |
| 0.0204 | 0.0289 | 0.0550 | 0.0760 | 0.111 | 0.195 |
| 0.0200 | 0.0292 | 0.0555 | 0.0794 | 0.109 | 0.209 |
| 0.0181 | 0.0288 | 0.0541 | 0.0796 | 0.106 | 0.211 |
| 0.0205 | 0.0289 | 0.0554 | 0.0801 | 0.108 | 0.202 |
| 0.0200 | 0.0289 | 0.0560 | 0.0799 | 0.100 | 0.197 |
| 7#江阴加华 | 0.0161 | 0.0249 | 0.0543 | 0.0742 | 0.104 | 0.199 |
| 0.0163 | 0.0269 | 0.0542 | 0.0753 | 0.107 | 0.191 |
| 0.0170 | 0.0261 | 0.0534 | 0.0728 | 0.107 | 0.190 |
| 0.0161 | 0.0258 | 0.0497 | 0.0748 | 0.107 | 0.195 |
| 0.0160 | 0.0268 | 0.0508 | 0.0760 | 0.107 | 0.189 |
| 0.0164 | 0.0267 | 0.0537 | 0.0767 | 0.105 | 0.196 |
| 0.0162 | 0.0254 | 0.0539 | 0.0759 | 0.103 | 0.201 |
| 0.0158 | 0.0265 | 0.0531 | 0.0742 | 0.108 | 0.198 |
| 0.0164 | 0.0263 | 0.0516 | 0.0744 | 0.104 | 0.202 |
| 0.0167 | 0.0254 | 0.0497 | 0.0785 | 0.099 | 0.194 |
| 0.0163 | 0.0253 | 0.0517 | 0.0777 | 0.103 | 0.196 |

备注：由于样品量不足，实验室2缺少水平1的测定数据。

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 |
| 国标检验 | 0.0153 | 0.0263 | 0.0509 | 0.0774 | 0.103 | 0.198 |
| 长汀金龙 | 0.0156 | 0.0253 | 0.0507 | 0.0777 | 0.101 | 0.199 |
| 北方稀土 | 0.0162 | 0.0277 | 0.0501 | 0.0764 | 0.099 | 0.197 |
| 赣州晨光 | 0.0172 | 0.0231 | 0.0521 | 0.0780 | 0.107 | 0.203 |
| 厦门稀土 | 0.0175 | 0.0310 | 0.0580 | 0.0770 | 0.107 | 0.211 |
| 江西理工 | 0.0196 | 0.0290 | 0.0555 | 0.0784 | 0.106 | 0.204 |
| 江阴加华 | 0.0163 | 0.0260 | 0.0524 | 0.0755 | 0.105 | 0.196 |

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 |
| 国标检验 | 0.0006 | 0.0012 | 0.0018 | 0.0022 | 0.0025 | 0.0055 |
| 长汀金龙 | 0.0007 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0024 | 0.0019 | 0.0038 |
| 北方稀土 | 0.0009 | 0.0015 | 0.0018 | 0.0028 | 0.0017 | 0.0036 |
| 赣州晨光 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0032 | 0.0071 |
| 厦门稀土 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0019 | 0.0004 |
| 江西理工 | 0.0007 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0017 | 0.0033 | 0.0057 |
| 江阴加华 | 0.0003 | 0.0007 | 0.0017 | 0.0017 | 0.0027 | 0.0043 |

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 | 3 | 2 | 1 | 3 | 6 | 4 |
| Smax值 | 0.0009 | 0.0015 | 0.0018 | 0.0028 | 0.0033 | 0.0071 |
| ∑S2 | 2.91E-06 | 7.80E-06 | 1.40E-05 | 2.52E-05 | 4.52E-05 | 1.62E-04 |
| C | 0.279 | 0.288 | 0.232 | 0.312 | 0.241 | 0.311 |
| 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=7，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.315，1%临界值为0.362。  实验室数p=6，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.357，1%临界值为0.408。 | | | | | |

柯克伦检验的结果表明，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 | 0.0168 | 0.0269 | 0.0528 | 0.0772 | 0.104 | 0.201 |
| 均值的标准差 | 0.0015 | 0.0026 | 0.0029 | 0.0010 | 0.0031 | 0.0053 |
| 最大均值 | 0.0196 | 0.0310 | 0.0580 | 0.0784 | 0.107 | 0.211 |
| 最小均值 | 0.0153 | 0.0231 | 0.0501 | 0.0755 | 0.099 | 0.196 |
| Gmax | 1.913 | 1.578 | 1.789 | 1.191 | 0.949 | 1.862 |
| Gmin | 1.007 | 1.474 | 0.930 | 1.698 | 1.528 | 1.069 |
| 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。  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，水平1的最大均值为歧离值，留用；无离群值。

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 | 0.0168 | 0.0269 | 0.0528 | 0.0772 | 0.104 | 0.201 |
| Sr2 | 2.80E-07 | 8.86E-07 | 1.51E-06 | 2.78E-06 | 5.02E-06 | 1.76E-05 |
| SL2 | 2.11E-06 | 6.55E-06 | 8.13E-06 | 7.24E-07 | 9.14E-06 | 2.62E-05 |
| SR2 | 2.39E-06 | 7.43E-06 | 9.64E-06 | 3.50E-06 | 1.42E-05 | 4.38E-05 |
| Sr | 0.00053 | 0.00094 | 0.00123 | 0.00167 | 0.00224 | 0.00419 |
| SR | 0.00155 | 0.00273 | 0.00310 | 0.00187 | 0.00376 | 0.00662 |
| r | 0.0015 | 0.0027 | 0.0035 | 0.0047 | 0.0063 | 0.0119 |
| R | 0.0044 | 0.0077 | 0.0088 | 0.0053 | 0.0106 | 0.0187 |