稀土行业标准《稀土火法冶炼回收料化学分析方法　第1部分：稀土总量的测定　方法1草酸盐重量法》（征求意见稿Ⅰ）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1、计划批复

根据稀土标委[2020]45号关于印发《金属氢化物-镍电池负极用稀土贮氢合金材料电化学性能的测试 三电极体系测试法》等 16 项国家、行业标准和国家标准外文版计划任务落实会议纪要的通知要求，由江西南方稀土高技术股份有限公司负责对《稀土熔盐电解回收料化学分析方法 第 1 部分：稀土总量的测定 重量法》牵头起草工作。标准由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，确定标准项目计划编号为2020-0734T-XB。研制周期为18个月。

2021年12月24日根据稀土标委[2021]52 号关于系列行业标准《稀土熔盐电解回收料化学分析方法》名称、检测方法与进度调整的通知要求，对系列行业标准《稀土熔盐电解回收料化学分析方法》的名称、检测方法与研制度进行调整。将本部分标准名称调整为《稀土火法冶炼回收料化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》，内容由方法1草酸盐重量法与方法2ICP-OES法组成（新增加），此文件为方法1草酸盐重量法的编制说明。

2、项目编制组单位及变化情况

项目编制组由江西南方稀土高技术股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、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、中稀天马新材料科技股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司，共7个单位组成。

（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

本文件分别由江西南方稀土高技术股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、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、中稀天马新材料科技股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司，共7家单位共同编制。各单位及分工情况介绍如下：

**江西南方稀土高技术股份有限公司**（以下简称“公司”），公司成立于2001年，是以赣州有色冶金研究所为主发起人（56%），联合湖南稀土金属材料研究院（15%）,赣州南方稀土矿冶有限责任公司（15%），中科三环高技术股份有限公司（8%），中国有色金属进出口江西公司（2%），中铝金属贸易有限公司（2%），中国有色金属工业科技开发交流中心（2%）六家共同发起设立的国有控股股份有限公司。公司致力于稀土产品的开发研究，取得了多项重大成果，获得了国家、省部级奖励17项，完成国家、省部级科研项目34项，申请了多项专利技术，成为国内外稀土行业具有相当影响力和竞争力的企业之一。

江西南方稀土高技术股份有限公司是本项目的牵头起草单位，在标准制定过程中负责提出标准制定的试验方案、完成试验报告编制、组织协调开展各验证工作、统一样品的提供、研制与发放、各精密度数据检验、筛查与汇总，随后与编制组成员单位共同形成标准征求意见稿，负责组织进行了广泛的意见征集，整理形成了标准预审稿、标准编制说明等。

**国标（北京）检验认证有限公司**，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

国标（北京）检验认证有限公司是本项目的一级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告的要求对各条件试验开展了验证工作，对各试验条件给出了结论，对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了非常重要的作用。

**虔东稀土集团股份有限公司**(以下简称“虔东集团”)，是一家专业从事稀土各类产品生产经营的民营企业。经过30年的快速发展，虔东集团由最初的金属冶炼企业发展成为一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有赣州科力稀土新材料有限公司、东利高技术、科瑞精密磁材、力赛科等10多家子公司和控股公司。公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土资源回收、稀土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、磁性材料、钇锆结构陶瓷和稀土深加工设备等60余种产品。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等70多个国家、省、市级新产品的研制和开发。

虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，至今主持制修订了多项国、行标准：《钕铁硼废料》、《稀土复合钇锆粉》、《金属铈》、《镨钕氧化物》、《金属钐》、《钕铁硼废料化学分析方法》、《钕铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等等，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，累积了丰富的经验。

虔东稀土集团股份有限公司是本项目的一级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告的要求对各条件试验开展了验证工作，对各试验条件给出了结论，对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了非常重要的作用。

**福建省长汀金龙稀土有限公司**（以下简称“金龙稀土”），是厦门钨业全资子公司，拥有从稀土矿开采—稀土分离—稀土金属—精深加工（荧光粉、磁性材料）等较为完整的产业链优势，主要从事稀土分离、稀土精深加工以及稀土功能材料的研发与应用。主导、参与制订标准18项，其中国标6项；获评国家级绿色工厂、福建省战略性新兴产业骨干企业、福建省科技型企业等荣誉。金龙稀土检测中心实验室面积2400平方米，涉及的检测领域有成分分析、物理性能分析、磁性能分析、可靠性分析、清洁度分析等，拥有一系列国内外先进的精密分析仪器如X射线衍射仪、X射线荧光光谱仪、扫描电子显微镜、电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、超高矫顽力永磁测量仪、冷热冲击试验机、永磁磁滞回线测量仪等共80多台，固定资产总值超过2000万元。

福建省长汀金龙稀土有限公司是本项目的二级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

**中稀天马新材料科技股份有限公司**（以下简称“公司”），公司成立于2010年，位于山东省梁山县境内，是国家级高新技术企业，主营钕铁硼废料稀土资源、“城市矿产”等二次资源的循环综合回收利用，属于国家产业政策鼓励的资源综合利用产业，主要产品为国家战略资源氧化镨钕、氧化镝、氧化铽、氧化钆、氧化钬等稀土氧化物及其合金，年生产加工各类稀土氧化物、稀土金属及其合金4000余吨，其产值可达20亿之多。

公司是山东省瞪羚企业发展促进会理事单位、山东环境科学学会理事单位、中国稀土行业协会理事单位、山东稀土行业协会理事单位、中国再生资源回收利用协会理事单位，是全国稀土标准化技术委员会委员单位，3A级信用企业。公司是2020年山东绿色产业与环境安全创新创业共同体、国家技术标准创新基地（稀土）的创建单位，这些为公司的发展奠定了强有力的基础。公司通过了ISO9001质量管理体系认证、ISO14001环境管理体系认证、OHS18001职业健康安全管理体系认证；建立了专门的研发机构，拥有济宁市、山东省等研发平台6个。获得授权发明专利6项、实用新型专利31项。公司获得了2019年山东省十佳瞪羚企业的称号、山东省资源综合利用先进单位等资质荣誉，2020年获得了第四批山东省制造业单项冠军的称号，济宁市2020年两化融合重点项目单位。《富铈钕铁硼废料清洁高效回收稀土金属新技术》2020年获得济宁市首届工业“十佳”新技术称号；《钕铁硼废料资源高效环保循环综合利用》项目获得2020年度山东省科学技术奖科技进步三等奖。

中稀天马新材料科技股份有限公司是本项目的二级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

**赣州湛海新材料科技有限公司**（以下简称“公司”），公司成立于2001年，2008年按照“招拍挂”程序在赣州市水西有色冶金基地取得生产用地；2010年8月股东转换并施工生产建设；2012年公司完成生产线及相应环保、办公、生活等设施建设，形成年产稀土氧化物684吨的生产能力。2019年公司由赣州湛海工贸有限公司更名为赣州湛海新材料科技有限公司。近年来公司积极响应国家产业转型升级战略部署，结合企业实际，主动转变发展模式，大力研究和开发超高纯度及特殊物性指标的纳米特性稀土系列产品。产品主要应用于功能晶体、集成电路、红外探测、燃料电池、陶瓷电容器、新能源材料、原子能和军工、合金、特种玻璃、发光材料、5G新材料等领域。产品质量稳定、承担氧化钆等多个产品的国家行业标准。

赣州湛海新材料科技有限公司是本项目的二级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

**赣州晨光稀土新材料股份有限公司**(简称“晨光稀土”)，晨光稀土1997年成立的江西省赣南晨光稀土金属冶炼厂，2017年与盛和资源控股股份有限公司（简称“盛和资源”，股票代码600392）完成重大资产重组，成为上市公司盛和资源的全资子公司。晨光稀土以金属事业部为母体，下辖全南县新资源稀土有限责任公司、赣州步莱铽新资源有限公司两家子公司，注册资本3.6亿元，现有员工近1000人。晨光稀土专业生产各种稀土氧化物、稀土金属、混合稀土金属、稀土合金等系列稀土产品及配套产品，拥有集稀土“分离——冶炼——回收”为一体的产业链，是目前国内稀土冶炼、分离技术最先进的企业之一。晨光稀土坚持稳健经营、防范风险的原则，积极开拓市场，开展自产自销、来料加工、贸易等多种经营方式，取得了较好的经营业绩成果，2020年营业收入达43亿元，利润1.3亿元，纳税总额近亿元。晨光稀土是国家高新技术企业，省级企业技术中心，全国稀土标准化技术委员会单位会员，国家技术标准创新基地（稀土）副理事长单位，国家新材料测试评价平台稀土行业中心理事单位，江西省稀标委会员，国家知识产权优势企业。公司被省政府、市政府先后授予“赣州市市长质量奖”、“江西省百强企业”、“江西省优秀企业”、“江西省质量管理先进单位”、“江西省质量信用AAA级企业”、“江西省著名商标”、“出口重点企业”等荣誉称号，多个产品被评为“江西省名牌产品”，金属铽同时荣获“苏浙皖赣沪名牌产品50佳”。晨光稀土重视通过管理体系建设提升管理水平。2000年2月通过了ISO9001质量管理体系，2012年通过了ISO14001环境管理体系，导入卓越绩效管理模式，成立了实施卓越绩效管理模式领导小组，2016年行业首家通过两化融合管理体系。同时充分利用现代的管理理念（如六西格玛、全面质量管理、精细化管理等）加强过程质量控制，强调领导作用、全员参与、持续改进等质量管理原则，确保体系实施的有效性。

赣州晨光稀土新材料股份有限公司是本项目的二级验证单位，在标准制定过程中按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性与准确性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

1. 主要工作成员及承担工作情况

本标准主要起草人及承担工作情况见表1。

表1 主要起草人及承担工作情况

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 参与起草单位 | 起草人 | 工作情况 |
| 江西南方稀土高技术股份有限公司 |  |  |
|  |  |
|  |  |
| 国标（北京）检验认证有限公司（一验） |  |  |
|  |  |
| 虔东稀土集团股份有限公司（一验） |  |  |
|  |  |
| 福建省长汀金龙稀土有限公司（二验） |  |  |
| 中稀天马新材料科技股份有限公司（二验） |  |  |
| 赣州湛海新材料科技有限公司（二验） |  |  |
| 赣州晨光稀土新材料股份有限公司（二验） |  |  |

1. 研制背景
2. 项目的必要性简述

目前国内采用电解工艺生产稀土金属的年产量在35000～45000吨左右，产出的稀土电解渣每年约2200吨左右；采用钙热还原工艺生产稀土金属的年产量约260吨左右，产出的还原渣每年约250吨左右；采用镧热还原蒸馏工艺生产稀土金属的年产量约850吨左右，产出的还原渣每年约800吨左右。此份数据结合调研以及全国稀土金属产量，根据现有工艺水平保守估算。稀土火法冶炼回收料是稀土金属及其合金在稀土火法冶炼生产过程中，不可避免的副产物。在冶炼工艺不改变的情况下，稀土金属及其合金的的产量增大，它也将随之增大。

随着这些年国家对稀土这一不可再生矿产资源的重视，为贯彻落实《国务院关于促进稀土行业持续健康发展的若干意见》要求，针对稀土火法冶炼回收料（电解渣、还原渣）国内早已形成贸易、回收加工产业链，主要用于稀土元素的回收再利用。目前为止没有任何相关的产品标准来规范、指导该产业的健康发展，没有相配套的分析标准来扶持产业稳健前行。以往都是照搬照套其它的分析标准，容易造成适用面不全、准确性不够，给产业链供需双方带来很大的不便，阻碍了不可再生矿产资源的回收再利用。同时有些不法商人还在电解渣中掺入电镀泥等危废，使回收加工企业存在环保问题。

因此，该系列标准（产品标准、分析标准）的建立将进一步完善我国稀土标准体系，给产业链供需双方带来方便，促进不可再生矿产资源的回收再利用，完善环保措施，同时也为稀土金属及其合金发展解决后顾之忧，对国内、国外该类产品的质量提供一个可借鉴的标准参照。

稀土总量的测定方法属于该系列标准中的分析标准，其指标为衡量该产业链价值的最重要指标之一。准确的稀土总量数据不仅为回收、交易、计价提供了重要依据、还为回收提取工艺提供了重要参数，更为稀土这一不可再生矿产资源的合理、有效回收再利用提供了保障。它在给产业链供需双方带来很大的方便的同时也促进不可再生矿产资源的绿色健康发展。目前，国内暂无、国外暂未发现与该产品完全配套的稀土总量分析标准。因此，不管是从生产、贸易、回收企业，还是从国家对稀土这一不可再生资源的绿色健康发展都需要有一套科学、合理、配套的稀土总量测定标准来帮助、指导、促进其快速稳健发展。

1. 项目的可行性简述

1)国内稀土火法冶炼回收料根据工艺不同主要来源于两个方面，一是稀土金属熔盐电解生产工艺（俗称电解渣）；二是稀土金属热还原，其中热还原工艺又可分为稀土金属镝、铽、钆、钬、钇等钙热还原工艺和稀土金属钐、铕、镱等镧热还原蒸馏工艺（俗称还原渣）。稀土金属熔盐电解生产工艺绝大部分是采取稀土氟化物体系中稀土氧化物电解，稀土电解渣，其成分主要以REO、REF3、RE等形式存在，并且含有石墨、筑炉材料、铁等杂质；稀土金属镝、铽、钆、钬、钇等钙热还原生产过程中产生的还原渣主要成分是 CaF2、CaO、REO、REF3、RE等，稀土金属钐、铕、镱等镧热还原蒸馏过程中产生的还原渣主要成分是REO。生产统计数据显示，稀土熔盐电解过程中有2%～7%的稀土元素量进入了熔盐电解渣中，电解渣中相关元素含量主要是：REO（20～75%）、Si（0.02～3.0%）、F（3.0～30.0%）、Fe（<7.0%）、Li（<6.0%）、Ca（0.02～1.0%）、A1（<0.8%）。稀土热还原过程中约6%左右的稀土元素量进入了还原渣中(金属钇的热还原过程中约20%的稀土元素量进入了还原渣)，渣中REO含量约为7%左右。稀土金属钐、铕、镱等镧热还原蒸馏过程中仅有5%左右的钐、铕、镱元素进入到渣中，都以稀土氧化物形式存在于还原渣中，渣中除主要元素La203外，其它REO含量约5%左右。

2)根据稀土火法冶炼回收料的基本组成特性，本项目主要研制采用化学分析方法即草酸盐重量法，来实现对稀土火法冶炼回收料中稀土总量REO（5%～90%）的测定。草酸盐重量法通过试验条件的优化，能很好的解决稀土火法冶炼回收料中稀土元素与非稀土杂质元素（目前产品中出现的最高含量）的分离。采用本方法，针对各非稀土杂质元素含量与稀土总量具有代表性的稀土火法冶炼回收料进行试验，稀土与杂质的分离效果可达到99.8%以上，稀土元素回收率在99.41%～103.10%之间，能完全实现稀土火法冶炼回收料中稀土总量REO（5%～90%）的测定。

3)草酸盐重量法是测定稀土总量的经典方法，目前采用草酸盐重量法测定稀土总量的标准有很多，例如：GB/T14635 《稀土金属及其化合物化学分析方法　稀土总量的测定》方法1草酸盐重量法、GB/T18114.1 《稀土精矿化学分析方法 第1部分：稀土氧化物总量的测定　重量法》、GB/T23594.1 《钐铕钆富集物化学分析方法 第1部分：稀土氧化物总量的测定　重量法》以及刚刚通过审定的GB/T26416.1《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定》等等。因此，采用草酸盐重量法测定稀土火法冶炼回收料中的稀土总量，只要充分的对试验条件进行优化，并可以实现稀土总量的测定。该方法对常量稀土的测定，虽然比较费事，但其准确度、精密度和适用性均超过其他方法，因此也被广泛采用。

1. 主要工作过程

1、预研阶段

本项目计划为新制定项目，2019年3月牵头单位对本项目组织了调研，广泛征集了用户企业与生产企业等单位意见，确定了项目的必要性以及制定方案，并通过初步试验形成了草案稿，证明了本项目制定方案的可行性，同时完成了立项论证报告及项目建议书的编写。

2、立项阶段

2019年10月向稀标委秘书处递交了本项目的项《项目建议书》、《立项论证报告》、《草案稿》正式申请立项。稀土标委会对本项目立项进行了意见征集并组织了全体委员进行投票，最终通过了本项目的立项请求，并报国家工业和信息化部批复。2020年8月21日通过全国稀土标准化技术委员会印发稀土标委[2020]39号文件《关于召开 2020 年第五次稀土标准工作会议的通知》，确定本项目已获批复计划号为：2020-0734T-XB；项目名称为：稀土熔盐电解回收料化学分析方法 第 1 部分：稀土总量的测定 重量法；归口单位为：全国稀土标准化技术委员会；项目周期为18个月。

2020年9月10日～9月12日，全国稀土标准化技术委员会组织在陕西省西安市召开2020年第五次稀土标准工作会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为江西南方稀土高技术股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、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、中稀天马新材料科技股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司。任务落实会上，确定了江西南方稀土高技术股份有限公司为本项目牵头单位，并负责统一样品的提供，会议还确定了项目的时间进度安排等。

3、起草阶段

3.1 简要过程

编制组起草阶段工作，简要过程如下：

2020年9月24日由虔东稀土集团股份有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、赣州冶金有色研究所、包头稀土研究院（因疫情，包头院不方便现场参会，后电话沟通。）四家牵头单位共8位专家。于赣州冶金研究所分析检测中心召开就关于“稀土火法冶炼回收料”系列分析标准制定，试验用统一样品的确定研讨会。会议确定了系列分析标准试验用统一样品的种类、以及主要研制并提供单位为江西南方稀土高技术股份有限公司。

2020年11月10日，在所有共同起草单位协作下，完成了本项目任务落实书的填写；

2020年12月04日，完成了系列标准用统一样品的研制工作，并寄往各牵头起草单位（用于系列标准其它项目）；

2021年01月15日，牵头起草单位完成了本项目用，统一样品的制备工作；

2021年03月中旬，牵头起草单位，开始各条件试验的准备工作；

2021年08月30日，牵头起草单位完成了部分条件试验（因4、5、6、7月生产工作任务重，试验断断续续进行。）；

2021年09月14日，牵头起草单位完成了本项目用统一样品的邮寄工作（邮寄到各验证单位，均反馈收到。）；

2021年10月底，牵头起草单位完成了所有条件试验；

2021年11月15日，牵头起草单位完成了完整试验报告的编写，并将试验报告发送至一验及二验单位（均确认，回复收到。因牵头起草单位缘故，导致本项目时间比较紧张，所以此次验证为一验、二验同时进行，另一方面也考虑到草酸盐重量法为经典的稀土总量测定分析方法，方法比较成熟。）；

2021年12月01日，收到了二验单位晨光稀土的验证报告；

2021年12月03日，收到了二验单位中稀天马的验证报告（精密度数据个别还需要补充）；

2021年12月04日，收到了一验单位虔东稀土集团的验证报告（部分条件数据还在整理）；

2021年12月06日，收到了二验单位赣州湛海新材料科技的验证报告；

2021年12月17日，收到了二验单位长汀金龙的验证报告；

2021年12月20日，收到了二验单位中稀天马的完整验证报告；

2021年12月21日，牵头起草单位在数据统计时，发现长汀金龙统一样品结果均偏低于现其它几家单位结果，于是将信息反馈于长汀金龙验证人员，建议其查找原因；

2022年1月3日，收到国标（北京）检验认证有限公司条件试验结论反馈（条件试验基本与主报告一致）；

2022年1月6日，收到国标（北京）检验认证有限公司完整验证报告；

2022年1月6日，牵头起草单位反馈给验证单位验证报告中精密度数需多保留一位，由于牵头单位未在主报中明确；

2022年1月7日，收到二验单位中稀天马与晨光稀土补充精密度小数位数后完整验证报告；

2022年1月10日，收到一验单位虔东稀土集团完整条件试验，包括补充精密度小数位数后完整验证报告；

2022年1月10日，收到国标（北京）检验认证有限公司补充精密度小数位数后完整验证报告。

2022年1月17日，收到二验单位长汀金龙的验证报告（复测），找到引起的原因为：样品溶解温度过高，导致酸的利用率降低，样品溶解不全，造成稀土总量损失。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出了自己的意见，鼎力配合。截止2021年1月18日，各验证单位完成所有标准的验证工作，并返回所有验证报告，形成了完整的试验报告汇总。

3.2 验证情况

各验证单位验证情况如下：

1. **国标（北京）检验认证有限公司**
2. 提出的建议或意见：A、熔盐电解回收料可以采用硝酸+高氯酸（H2O2助溶）的方式溶解。镧热还原回收料采用盐酸（H2O2助溶）或者硝酸（H2O2助溶）时，无肉眼可见不溶物；但硝酸+高氯酸溶解样品时，当样品量为2.5g时，高氯酸冒烟后的溶液中漂浮少量白色漂浮物；而称样量为1.0g时，则无肉眼可见不溶物。综合来看，可以选定采用硝酸+H2O2+HCLO4溶解试样。

处理意见：采纳。

B、20HoFe02FH和20LaF01FH样品在称样质量为0.30g，1.0g和2.50g时，稀土总量测定结果没有较大差异。但20TbDy01FH的稀土总量在7%左右，如果称样量为0.3g，则最终质量改变量较小，对结果影响反而较大；且实验过程发现，称样量为2.5g时，草沉后因沉淀量较多，过滤步骤不好操作。同时需考虑到稀土火法冶炼回收料在实际过程中的均匀性问题存在。因此，对于10%以下的样品，建议称取2.0g样品，全量测定；而10%以上的样品，建议称取2.5g，再分取测定。

处理意见：采纳。

1. ICP-AES补差试验中的元素推荐谱线,建议增加Ho 345.600 nm分析谱线。

处理意见：采纳。

1. 其它条件试验：与主报告基本一致。
2. 精密度数据情况：统一样品精密度RSD为0.14%～1.44，精密度良好。
3. **虔东稀土集团股份有限公司**
4. 提出的建议或意见：

A、钙热还原回收试料在氨水分离时，“加入2g固体氯化铵及20～30 mL氨水（3.10）”进行一次氨分离，不能将Ca完全分离干净。建议二次氨分离除钙。

处理意见：采纳。牵头起草单位对于钙热还原回收试料在试验过程中“加入2g固体氯化铵及20～30 mL氨水（3.10）进行一次氨分离”与“二次氨分离除钙”进行了对比试验结果基本一致，但一次氨分离除钙对于操作细节更为严格特别是洗涤氢氧化稀土，但考虑方法从可操作性强、结果稳定性好的角度，因此采纳此建议。

1. 对于镧热还原回收料，如果用同样的酸可行，那么建议不必要单独考虑再其它酸。原因：①比较统一简单；②考虑万一沾污或含有氟样品混入，对于方法的适用更为可靠。

处理意见：采纳。对于试验中统一样品而言，硝酸+高氯酸（过氧化氢）与硝酸（过氧化氢）均可以将样品分解，稀土总量基本无差别。试验中确定为采用20mL硝酸（1+1）+过氧化氢溶解镧热还原回收料，主要综合考虑到试验成本和安全因素，未考虑回收料的复杂如沾污等问题，因此从方法的适用性更为可靠角度，赞同采纳了此建议。

2）其它条件试验：验证结果与主报告一致。

3）精密度数据情况：稳定性较好。

1. **福建省长汀金龙稀土有限公司**
2. 提出的建议或意见：

A、“6.4.3.2中按表2浓度，用氧化钬、氧化镱、氧化钇标准溶液（3.25～3.27）分别配制成各对应补正试验用系列标准溶液，介质为5 %的盐酸，”实际3.25为氧化钇标准溶液（50μg/mL）、3.26为氩气、无3.27；建议改为“表2浓度，用氧化钬、氧化镱、氧化钇标准贮存溶液（3.20～3.22）和氧化钬、氧化镱、氧化钇标准溶液（2.23～3.25）分别配制成各对应补正试验用系列标准溶液，介质为5 %的盐酸。”

处理意见：采纳，报告书写错误，已改正。

B、建议扩大分析试液用系列标准溶液浓度，或者增加一句：关于滤液的补正测试，若滤液中稀土的含量超出范围可进行酌情稀释。

处理意见：采纳。

2）精密度数据情况：精密度试验结果表明，满足分析要求。

1. **中稀天马新材料科技股份有限公司**
2. 提出的建议或意见：未提出建议或意见。
3. 精密度数据情况：从该单位反馈的精密度数据看，精密度数据较好。

**5、赣州湛海新材料科技有限公司**

1）提出的建议或意见：原文中滤液补差公式有误，没有考虑最初的取样稀释过程，需要改正。

处理意见：采纳。报告书写错误，已改正。

2）精密度数据情况：方法的精密度高，重现性好。

**6、赣州晨光稀土新材料股份有限公司**

1）提出的意见或建议：未提出建议或意见。

2）精密度数据情况：精密度良好，方法稳定可靠。

综合各验证单位反馈的验证结论与建议或意见，形成了XB/T XXX.1-XXX《稀土火法冶炼回收料 化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定 重量法》的《草案讨论稿》与《草案讨论稿编制说明》。

2022年2月9日，将《草案讨论稿》与《草案讨论稿编制说明》反馈至各参与起草单位，通过网络（微信群）形式组织召开了第一次工作会议，形成了如下修改建议：

1. **编制说明**
2. 公司名称由“赣州湛海新材料有限公司”更正为“赣州湛海新材料科技有限公司”；
3. 项目必要性简述进行了修改。

**2、标准文本**

1）4.1方法提要：需补正试验重稀土元素增加了“镝”；

2）4.2试剂或材料：增加了氧化镝标准贮存溶液及标准溶液的配制；

3）4.3仪器设备： 增加了坩埚及说明即“瓷坩埚或铂坩埚950 ℃灼烧至质量恒定”；

4）4.5.3空白试验：删除了空白试验。

5）4.6.1试料的溶解：“...加入15 mL硝酸（4.2.3），1 mL过氧化氢（4.2.5），低温加热...”中对低温加热的程度及时间进行了规定。

6）4.6.2试液的制备：对全量与分取量试液的制备所参照的稀土总量进行了修改。

7）4.6.3.3与4.6.3.4对操作步骤描述进行了调整。

8）4.6.4草沉滤液中重稀土含量的补正试验（电感耦合等离子体发射光谱法）：均增加了“镝”元素。

9）4.7试验数据处理：计算结果保留位数的描述进行了修改，计算公式中删除了空白试验。

综合各参与起草单位反馈的建议或意见，对草案讨论稿进行了完善，形成了XB/T XXX.1-XXX《稀土火法冶炼回收料 化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定 重量法》的《征求意见稿Ⅰ》与《征求意见稿Ⅰ编制说明》。

4、征求意见阶段

2022年2月23日，将形成的《征求意见稿Ⅰ》与《征求意见稿Ⅰ编制说明》发送给编制组外其他单位进意见征集，征集的意见或建议及处理意见，见《征求意见稿Ⅰ意见征集汇总处理表》。

2022年3月10日，主起草单位在审核标准文本过程中，对4.6.3.1，“......加入20 mL氨水（4.2.8），1 mL过氧化氢（4.2.5）”中“1 mL过氧化氢”更改为“0.2 mL过氧化氢”。原因：由于书写笔误，经核对试验报告实际试验为0.2 mL过氧化氢。

4.1预审会

4.2预审会后征求意见

5、审查阶段

6、报批阶段

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据。

1、编制原则：

（一）合法合规性原则：本标准的制定充分考虑了国家法律、安全、卫生、环保法规的要求，全文均在各项法律、法规的规定范围内进行编制；

（二）适用性原则：本标准的制定充分考虑了使用要求。稀土火法冶炼回收料是稀土冶炼产生中的附产物，其组成与稀土原矿产品或稀土金属产品不同，受工艺性质以及人为因素影响，其成分较为复杂。套用原有的较为单一或专属产品制定的稀土总量测定标准，难以满足全产品链的准确运用。本标准制定中充分考虑了稀土回收料的全产品链特性，包括工艺因素（工艺限定稀土火法冶炼回收料稀土元素的组成，对应工艺相关辅材决定非稀土杂质引入）或潜在的人为因素（贸易混料、掺杂等等）而制定。除此之外，还考虑了各种能力实验室的运用，着重于准确、简单、快速、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求；

（三）规范性原则：为保证标准编写的规范，从起草开始到随后的所有阶段，均根据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；

（四）先进性原则：本标准的制定根据稀土火法冶炼回收料的特性，采用经典化学分析方法—草酸盐重量法，巧妙的优化调整各项分析参数和指标，从而达到稀土火法冶炼回收料全产品链稀土总量的测定要求。实现一套标准满足稀土总量（REO）5%～90%大跨度的准确测定。将更好的服务稀土火法冶炼回收料的回收再利用，促进不可再生资源的健康发展，与此同时对国内稀土火法冶炼生产企业及相关行业的技术进步产生起到积极的促进作用。因此不管是从经典化学分析方法的巧妙运用，还是从促进宝贵的稀土资源健康发展，标准的制定都具有重大的意义，它凸显了经典化学分析方法在稀土火法冶炼回收产业链中的运用价值。

2、主要技术内容及其确定的依据：

本标准主要技术内容及确认依据如下：

2.1测定范围

1. 依据了《稀土火法冶炼回收料》产品标准中各回收料稀土总量（REO）参考范围（0.5%～90%）；
2. 依据了稀土火法冶炼回收料的各项特性，并结合草酸盐重量法在稀土总量测定中的适用范围，通过准确度与标加回收率试验确定本标准稀土总量（REO）的测定范围（5%～90%）。

2.2样品溶解试剂及用量选择

1. 依据了稀土火法冶炼回收料的溶解性质，选择稀土火法冶炼回收料中有代表性（包含工艺代表性）且较为难溶解的样品（20PrNd01FD、20TbDy01FH、20LaF01FH）进行样品溶解试验；
2. 按照优先较为安全、环保性试剂或试剂组合的原则，采用不同的用量进行分组溶解样品试验，通过考察是否溶解完全及如不能完全溶解情况下残渣中稀土量小于测定影响值等指标，最终确定试剂及其用量。试剂用量还考虑了节能及经济性综合指标。

2.3样品称取量的选择

1）依据了稀土火法冶炼回收料的均匀性特点，选择稀土火法冶炼回收料中均匀性较差（包含工艺代表性）的样品（20HoFe02FD、20LaF01FH）进行试验；

2）按照由低到高不同的样品称取量进行稀土总量稳定性试验（稀土总量波动越小对应样品称取量优先考虑），最终结合样品的溶解性试验条件以及以往稀土火法冶炼回收料全产业链产品的均匀性经验评判，确定本标准样品称取量。

2.4氨水及草酸用量的确定

1. 选择稀土火法冶炼回收料钙热还原渣样品（20TbDy01FH，CaO>70%）在固定氯化铵加入量2g（参考了现有相关类似标准使用量）前提下，进行不同氨水除钙、镁等试验；

选择稀土火法冶炼回收料中铁（电解工艺）、铝（还原工艺筑炉材料）等工艺代表性突出的样品（20DyFe01DF、20PrNd02FD、20LaF01FH），在草酸浓度固定前提下（参考了现有相关类似标准使用浓度），进行不同草酸用量试验；

1. 依据氨滤液与草酸滤液中稀土总量（REO）小于0.1%（大于需要进行滤液补差或另选用量等条件）、着重考察灼烧后氧化稀土中非稀土杂质小于测定要求等指标,从而最终确定氨水与草酸的用量。

2.5草酸沉淀PH值、陈化时间及灼烧温度、灼烧时间的选取

草酸盐重量法测定稀土总量是经典化学分析方法，其中草酸沉淀PH值、陈化时间及灼烧温度、灼烧时间目前采用此方法测定稀土总量的标准基本变化不大。为了节省试验成本与时间，在结合起草组讨论后决定本方法直接参考了国家标准GB/T14635、GB/T26416.1中规定的草酸沉淀PH值、陈化时间及灼烧温度、灼烧时间，同时相关条件试验也侧面验证了其可行性。

2.6非稀土杂质干扰与准确度试验

1. 根据各稀土火法冶炼回收料中可能出现非稀土杂质的最高含量，按稀土总量（REO）5%（本方法设计测定下限）模拟样品进行了非稀土杂质单元素与合量干扰试验；
2. 采用统一样品（20PrNd01FD、20TbDy01FH、20LaF01FH、20DyFe01DF）参照稀土配分比例，按稀土总量低、中、高进行实际样品加标准确度试验；
3. 均依据回收率指标来评价非稀土杂质干扰情况与方法的准确程度。

2.7精密度数据的确定依据

以下及附件中各实验室编号是根据本项目任务落实顺序依次按实验室1、2、3、4、5、6、7序号而编。

1）精密度数据是在2021年由7个试验室对稀土火法冶炼回收料统一样品稀土总量（REO）的7个不同水平进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的稀土总量（REO）重复性条件下独立测定11次，首先对每个试验室内各单元数据进行了格拉布斯（Grubbs）检验，除实验室3水平1最大值歧离外其它实验室内数据均为正常，对实验室3水平1数据进行了保留。

2）各原始数据列于附件表 A.1、A.1（续）中，以质量百分数[%（m/m）]表示，没有任何一个数据有特殊标记。

3）各实验室单元平均值按公式（1）计算分别列于附件表A.2中，单位为[%（m/m）]。

...................................（1）

4）各实验室单元标准差按（2）计算各列于表 A.3中，单位为[%（m/m）]。

.............................（2）

1. 一致性和离群值的检查

A、柯克伦（Cochran）检验

柯克伦检验统计量 C 按公式（3）计算，检验（仅对标准差中的最大值检验即为单侧离群值检验；如果检验统计量小于或等于5%临界值，则接受被检验的项目为正确值；如果检验统计量大于5%临界值，但小于或等于1%临界值，则称被检验的项目称为歧离值，且用单星号“\*”标出；如果检验统计量大于1%临界值，则被检验的项目称为统计离群值，且用双星号“\*\*”标出。）结论列于附件表A.4中。

 ....................................（3）

B、格拉布斯（Grubbs）检验

格拉布斯统计量 G*p*与 G1 按公式（4）与（5）计算，检验（对实验室间单元平均值中的一个最大值与一个最小值检验即为一个离群观测值检验；如果检验统计量小于或等于5%临界值，则接受被检验的项目为正确值；如果检验统计量大于5%临界值，但小于或等于1%临界值，则称被检验的项目称为歧离值，且用单星号“\*”标出；如果检验统计量大于1%临界值，则被检验的项目称为统计离群值，且用双星号“\*\*”标出。）结论列于附件表A.5中。

.............................（4）

..............................（5）

6）,,与的计算

各水平,,与按系列公式（6）计算，结果列于附件表A.6中。

 ，，，，，

，，，，

，...................................................（6）

精密度数据由每个实验室，对7个水平在重复性条件下提供77个原始数据，各原始数据首先进行实验室内单元离群值检测，在确定均为正确值或正常值情况下再计算各实验室各单元平均值与标准差。分别对各实验室各单元平均值与标准差进行检验（Cochran、Grubbs），检验均为正确值或正常情况下再进行**Sr**,**SR**,**r**与**R**计算。

1. 试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果
2. 试验验证的分析、综述报告
3. 样品溶解试剂及用量选择试验

A、溶解试剂的选择试验

根据稀土火法冶炼回收料的成分性质，熔盐电解回收料及钙热还原回收料采用硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）；王水+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）的溶解方式进行溶解试验，镧热还原回收料采用盐酸（1+1）+过氧化氢（30%）；硝酸（1+1）+过氧化氢（30%）；硝酸（1+1）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）进行溶解试验。称取统一样20PrNd01FD (熔盐电解回收料）、20TbDy01FH(钙热还原回收料) 20LaF01FH (镧热还原回收料)2.50 g，精确至0.0001 g，按表2加入酸试剂，按试验报告步骤进行试验。

表2 样品溶解酸试剂选择试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验样品编号 | 加入试剂及用量 | 稀土总量REO% | 现 象 |
| 20PrNd01FD | 王水（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 27.19、27.41、27.54 | 反应剧烈不能完全溶解 |
| HNO3（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 27.55、27.47、27.44 | 反应平稳不能完全溶解 |
| 20TbDy01FH | 王水（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 7.10、7.05、7.18 | 不能完全溶解 |
| HNO3（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 7.08、7.04、7.12 | 不能完全溶解 |
| 20LaF01FH | HNO3 (20mL)+ H2O 2（1mL） | 87.97、87.51、88.01 | 能完全溶解 |
| HCL(20mL)+ H2O 2（1mL） | 87.48、87.81、87.66 | 能完全溶解 |
| HNO3（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 87.65、87.52、87.74 | 能完全溶解 |

由表1可知，采用不同的酸试剂溶解样品对稀土总量的结果差别不大。因熔盐电解回收料用王水+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解时反应剧烈，容易溢出，以硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解较平稳，样品中有少许不溶物残渣生成，（将未溶残渣经过滤、盐酸洗液（2+98）洗涤残渣和滤纸8～9次，置于镍坩埚中，在电炉上加热碳化后，在750℃高温炉灼烧15～20分钟，取出冷却后加入氢氧化钠（固体）2～3克，过氧化钠（固体）1～2克，先在电炉上烘烤至熔化（摇动坩埚，使试样散开），盖好坩埚盖，在750℃高温炉熔融15～20分钟，取出稍冷，将坩埚置于50 mL热水的300 mL烧杯中浸取，加入1～2 mL盐酸（1+1）洗涤坩埚内壁，用水洗净并取出坩埚，将溶液煮沸，稍冷，用中速定量滤纸过滤，沉淀和滤纸加10 mL硝酸(ρ 1.42g/mL)，5 mL高氯酸（ρ 1.67g/mL），冒烟尽干，加5 mL盐酸（1+1），用水冲洗杯壁，加热定容50 mL容量瓶，混匀，待测）经ICP-AES测其残渣REO含量<0.1%。因此，本实验选定硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解熔盐电解回收料及钙热还原回收料。镧热还原回收料采用盐酸（1+1）+过氧化氢（30%）、硝酸（1+1）+过氧化氢（30%）、硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解样品分别进行了试验。通过试验数据可知三种配合溶样方式基本相差不大，但综合考虑试验过程中选择了硝酸（1+1）+过氧化氢（30%）作为镧热还原回收料的溶解试剂。

注：但镧热还原回收料，试剂种类的确定此项指标最终参考了共同起草单位的建议：选择了硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解样品。原因：考虑到方法的简洁统一性和回收料的复杂（可能沾污或混入氟化稀土），造成方法适用上的局限。

B、试剂用量的选择试验

称取统一样20HoFe01FH(熔盐电解回收料）、20LaF01FH（镧热还原回收试料）、20TbDy01FH(钙热还原回收试料) 2.50 g，精确至0.0001 g,按表3、表3续分别加入不同量的酸试剂，按试验报告步骤进行试验。

表3 试剂用量试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 酸用量 | 稀土总量REO% |
| 20HoFe02FD | HNO3（10mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（10mL） | 74.56、74.33、74.68 |
| HNO3（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 74.73、74.81、74.56 |
| HNO3（20mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（20mL） | 74.67、74.88、74.51 |

表3 试剂用量试验（续）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 酸用量 | 稀土总量REO% |
| 20TbDy01FH | HNO3（10mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（10mL） | 7.06、7.10、7.02 |
| HNO3（15mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（15mL） | 7.12、7.08、7.10 |
| HNO3（20mL）+H2O2（1mL）+HCLO4（20mL） | 7.07、7.15、7.09 |
| 20LaF01FH | HNO3 (10mL)+ H2O 2（1mL） | 87.59、87.48、87.62 |
| HNO3 (20mL)+ H2O 2（1mL） | 87.65、87.79、87.89 |
| HNO3 (30mL)+ H2O 2（1mL） | 87.70、87.61、87.91 |

由表2可知，15mL～20 mL硝酸（ρ 1.42g/mL）+15mL～20 mL 高氯酸（ρ 1.67g/mL）的加入量对熔盐电解回收料及钙热还原回收试料总量测定极差较小，本实验选择采用15mL硝酸（ρ 1.42g/mL）+1mL过氧化氢助溶（30%）+15 mL高氯酸（ρ 1.67g/mL）作为溶解熔盐电解回收料及钙热还原回收试料的酸用量。镧热还原回收试料硝酸(1+1) 加入量20mL～30 mL 均可，本实验采用20 mL 硝酸(1+1)溶解试样。

注：但对于镧热还原回收料，试剂用量此指标最终参考了共同起草单位的建议：采用了与其它回收料一致的硝酸（ρ 1.42g/mL）+过氧化氢（30%）+高氯酸（ρ 1.67g/mL）溶解样品。用量确定为：15 mL硝酸（ρ 1.42g/mL）+ 1mL过氧化氢助溶（30%）+ 5 mL高氯酸（ρ 1.67g/mL）

1. 样品称取量的选择试验

按稀土火法冶炼回收料分类，以电解回收料20HoFe02FH及热还原回收试料20LaF01FH为代表，按试验报告分析步骤进行测定，考察样品称样量。由表4可知，称样质量在1.0g～2.50g时，稀土总量测定结果极差较小，但考虑到稀土火法冶炼回收料在实际过程中均匀性问题存在，本实验选择称样量为2.5 0g。

注：对于稀土总量   5%～10%样品参考了共同起草单位建议最终确定为称取样品量为2.00g。

表4 称样量的确定试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 分取比例 | 测定值REO% |
| 20HoFe02FD | 0.30 | 全量 | 74.36、74.99、74.57 |
| 1.0 | 20/100 | 74.65、74.57、74.90 |
| 2.50 | 10/100 | 74.90、74.67、74.86 |
| 20LaF01FH | 0.30 | 全量 | 88.15、87.61、87.47 |
| 1.0 | 20/100 | 87.56、87.83、87.62 |
| 2.50 | 10/100 | 87.52、87.74、87.81 |

1. 氨水及草酸用量的确定试验

钙热还原是钙热还原稀土金属氟化物制取稀土金属的方法，其稀土总量测定的主要干扰元素为钙，由于统一样20TbDy01FH样品中，钙含量已达到产品标准的上限，因此钙热还原回收料以20TbDy01FH样品为代表实验即可。称取20TbDy01FH样品2.50 g，精确至0.0001g，按表5分别加入不同量的氨水，按试验报告步骤进行操作，氨沉滤液收集于250mL容量瓶中，用水稀至刻度，混匀。分取50.00mL滤液于300mL烧杯中，加入10 mL硝酸（ρ 1.42g/mL），5 mL高氯酸（ρ 1.67g/mL），蒸至近干，补加5 mL盐酸（1+1）定容50mL容量瓶中，用电感耦合等离子发射光谱法测定滤液中稀土量和灼烧后稀土氧化物中的钙量由表6可知，在氨水分离时，加入2g固体氯化铵及20～30 mL氨水（1+1）进行一次氨分离，即可将钙分离干净。本实验选择一次氨分离，2g固体氯化铵及20 mL氨水（1+1）用量。

注：氨水分离次数最终参考了共同起草单位建议：钙、镁为主成分时采用二次氨分离。

表5 氨水用量的选择试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氯化铵加入量（g） | 2 | 2 | 2 |
| 氨水加入量（mL） | 10 | 20 | 30 |
| 滤液中稀土量% | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 灼烧后稀土氧化物的钙量% | 0.013 | <0.01 | <0.01 |

表6 草酸用量的选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 草酸用量(mL) | 草沉结果/REO(%) | 草酸沉淀中铝、铁含量 | | 草沉滤液补正结果/REO(%) | |
| Al203(%) | Fe2O3(%) | REO(%) | |
| 20DyFe01DF | 20 | 66.00、65.80、65.76 | <0.01 | 0.015 | 0.30 | |
| 30 | 65.91、65.80、66.18 | <0.01 | <0.01 | 0.25 | |
| 50 | 65.88、65.96、66.12 | <0.01 | <0.01 | 0.28 | |
| 70 | 65.72、66.00、65.93 | <0.01 | <0.01 | 0.36 | |
| 20PrNd02FD | 20 | 35.06、34.96、34.88 | <0.01 | <0.01 | 0.055 |
| 30 | 35.38、35.48、35.56 | <0.01 | <0.01 | 0.059 |
| 50 | 35.62、35.54、35.74 | <0.01 | <0.01 | 0.069 |
| 70 | 35.58、35.54、35.66 | <0.01 | <0.01 | 0.081 |
| 20LaF01FH | 20 | 86.26、86.69、86.46 | 0.011 | <0.01 | 0.86（Yb203） |
| 30 | 87.02、86.90、86.68 | <0.01 | <0.01 | 1.02（Yb203） |
| 50 | 86.82、86.80、86.78 | <0.01 | <0.01 | 1.49（Yb203） |
| 70 | 86.16、86.52、86.34 | <0.01 | <0.01 | 1.73（Yb203） |

由表6可知，1、沉淀剂（100 g/L草酸）加入量为20 mL时稀土基本沉淀完全，且可络合绝大部分铁、铝（沉淀中的铁、铝、稀土量用ICP-AES法测得）,本实验选择30 mL草酸用量。2、草沉滤液中ICP-AES法均能检测到不同程度的稀土含量，试验中重稀土草沉滤液中稀土损失量较大，因此有必要用ICP-AES法测定草沉滤液中重稀土的稀土量，对测定结果进行补正。

1. 非稀土杂质干扰与准确度试验

A、非稀土杂质干扰试验

依据稀土火法冶炼回收料中熔盐电解回收料和钙热还原回收料存在的干扰元素及方法质量分数范围，稀土元素按最低质量分数5%，干扰元素按最高质量分数上限分别加入进行试验，将La2O3(REO>99.5%)、Pr6O11(REO>99.5%)、 Nd2O3(REO>99.5%)、 Dy2O3 (REO>99.5%)灼烧1h,冷却至室温，按照统一样20PrNd01FD 配分的大致比例加入La2O3（0.0065g）、 Pr6O11（0.0220g）、 Nd2O3（0.0925g） 、Dy2O3（0.0040g）于五个300mL烧杯中，依次分别标加下列各干扰元素，按实验步骤进行，测定灼烧后氧化物质量，计算其回收率，数据见表7。

表7 单一非稀土杂质元素干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 最大干扰量% | 标加量/ mg | 稀土回收量/ mg | 回收率% |
| Al | 1.5 | 37.5 | 124.5 | 99.60 |
| Fe | 7 | 175 | 124.5 | 99.60 |
| Si | 3 | 75 | 124.6 | 99.68 |
| Li | 6 | 150 | 124.7 | 99.76 |
| Mg | 3 | 75 | 125.4 | 100.32 |

备注：已做Ca上限干扰实验，所以不再重复。

表8 混合非稀土杂质元素干扰试验（电解工艺）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 稀土标准加入量（mg） | | | | 加入杂质量（mg） | | | | | 稀土回收量（mg） | 回收率% |
| La2O3 | Pr6O11 | Nd2O3 | Dy2O3 | Al | Fe | Si | Li | Ca | REO | REO |
| 6.5 | 22.0 | 92.5 | 4.0 | 25 | 175 | 75 | 150 | 25 | 124.0 | 99.20 |

根据钙热还原回收试料（20TbDy01FH）稀土配分的大致比例,稀土元素按最低质量分数5%，共存元素Al 、Fe 、Si按最高质量分数加入进行试验（Cr、 Zn、Ni的含量均小于<0.05%，干扰影响可忽略）按试验报告步骤进行，测定灼烧后氧化物质量，数据见表9。

表9 混合非稀土杂质元素干扰试验（钙热还原工艺）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 稀土标准加入量（mg） | | | | 加入杂质量（mg） | | | | 稀土回收量（mg） | 回收率% |
| Pr6O11 | Nd2O3 | Tb4O7 | Dy2O3 | Al | Fe | Si | Ca | REO | REO |
| 3 | 10 | 100 | 12 | 37.5 | 25 | 25 | 1250 | 125.8 | 100.64 |

结论：由表7、8、9可见，各加入的干扰元素上限量，在本实验测定条件下，都进行了很好的去除，不影响总量值的测定。

1. 准确度试验

称取统一样20PrNd01FD、20TbDy01FH、20LaF01FH、20DyFe01DF，按照试验报告步骤进行试验，根据稀土含量按试验报告中表1移取相应体积的试液于300烧杯中，按照试料中各主要稀土元素的大致比例，分别加入相应量的稀土氧化物，以下按试验报告步骤进行回收率试验，计算回收率。

表10 统一样标加回收试验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料编号 | 氧化物标准加入量（mg） | 34 | 68 | 135 |
| 20PrNd01FD | 氧化镧标准加入量mg | 2 | 4 | 7 |
| 氧化镨标准加入量mg | 6 | 12 | 24 |
| 氧化钕标准加入量mg | 25 | 50 | 100 |
| 氧化镝标准加入量mg | 1 | 2 | 4 |
| 试料中原有稀土量mg | 138.2 | 138.2 | 138.2 |
| 加标后稀土测得量mg | 172.4 | 206.3 | 272.4 |
| 回收率（%） | 100.59 | 100.15 | 99.41 |
| 20DyFe01DF | 氧化物标准加入量（mg） | 42 | 84 | 168 |
| 氧化镝标准加入量（mg） | 42 | 84 | 168 |
| 试料中原有稀土量（mg） | 165.5 | 165.5 | 165.5 |
| 加标后稀土测得量（mg） | 208.8 | 250.6 | 334.5 |
| 回收率（%） | 103.10 | 101.31 | 100.60 |
| 20LaF01FH | 氧化物标准加入量（mg） | 44 | 110 | 220 |
| 氧化镧标准加入量（mg） | 38 | 95 | 190 |
| 氧化镱标准加入量（mg） | 6 | 15 | 30 |
| 试料中原有稀土量mg | 219.3 | 219.3 | 219.3 |
| 加标后稀土测得量mg | 264.2 | 330.7 | 441.0 |
| 回收率（%） | 102.05 | 101.27 | 100.77 |
| 20TbDy01FH | 氧化物标准加入量（mg） | 31 | 64 | 125 |
| 氧化镨标准加入量（mg） | 3 | 3 | 3 |
| 氧化钕标准加入量（mg） | 2 | 5 | 10 |
| 氧化镝标准加入量（mg） | 6 | 6 | 12 |

表10 统一样标加回收试验数据（续）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 20TbDy01FH | 氧化铽标准加入量（mg） | 20 | 50 | 100 |
| 试料中原有稀土量mg | 177.2 | 177.2 | 177.2 |
| 加标后稀土测得量mg | 208.5 | 242.0 | 304.2 |
| 回收率（%） | 100.97 | 101.25 | 101.60 |

由表10可知，标加回收率在99.41%～103.10%之间，本方法准确度可靠，实验方法可行。

注：两家一验单位对以上各条件试验的验证结论基本与主报告保持一致。

2、技术经济论证，预期的经济效果

稀土总量是衡量稀土火法冶炼回收料价值的重要依据之一。经典化学分析方法（草酸盐重量法）对常量稀土的测定，虽然比较费事，但其准确度、精密度和适用性均超过其他方法，检测成本也是非常低廉（特别是针对稀土火法冶炼回收料产品而言）。

稀土是不可再生的矿产资源，随着稀土应用领域的拓展，稀土金属及其合金种类日益增多，市场需求越来越大。伴随产出的稀土火法冶炼回收料（电解渣、还原渣）的量也将越来越多，国内采用电解工艺生产稀土金属的年产量在35000～45000吨左右，产出的稀土电解渣每年约2200吨左右；采用钙热还原工艺生产稀土金属的年产量约260吨左右，产出的还原渣每年约250吨左右；采用镧热还原蒸馏工艺生产稀土金属的年产量约850吨左右，产出的还原渣每年约800吨左右，实际产量应该远远不止。

本项目的研制虽然不能直接的带来巨大的经济利益，但通过系列标准的建立将推动、促进该产业链的发展，从而促进稀土金属及其合金产品的发展。同时也支持响应了国家资源回收再利用的有关文件规定。从长远的角度分析，其引起的社会效益还是很大的，带来的间接经济效益也是巨大的。更重要的是该系列标准的研制对国内、国外该类产品的质量提供一个可借鉴的标准参照，为我国标准体系的更健全再添砖、瓦。

1. 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

经查，国内、国外采用草酸盐重量法测定稀土总量的标准很多，但针对稀土火法冶炼回收料产品的未曾发现。本标准的建立与对应的产品具有专属性，是依据稀土火法冶炼回收料的特性（包含工艺引起稀土总量大跨度范围及带入特征性的非稀土杂质）建立，单纯的与其它现行草酸盐重量法稀土总量的测定标准对比，无可比性。

1. 采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

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。

六、与有关法律、法规的关系

本标准是与已颁布实施《稀土火法冶炼回收料》相匹配的化学分析方法标准，在编写过程中依据了产品标准的各项指标与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议；

本标准制定实施后将使稀土火法冶炼回收料稀土总量的测定更为准确，方法的测定范围等与现产品实际情况较符合，操作性较强。建议有相关该稀土产品的生产、运用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。本标准操作技术简洁明了，无需采取技术措施与过渡期。

1. 其他应当说明的事项

无。

江西南方稀土高技术股份有限公司

2022年2月23日

**附件A：**

1. 各实验室原始数据

表A.1 各实验室原始数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室*i* | 水平数*j* | n | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 7.035 | 7.080 | 7.035 | 7.087 | 7.068 | 7.086 | 7.165 | 7.052 | 7.044 | 7.110 | 7.084 |
| 2 | 27.542 | 27.375 | 27.439 | 27.609 | 27.669 | 27.729 | 27.242 | 27.573 | 27.611 | 27.394 | 27.501 |
| 3 | 35.297 | 35.569 | 35.529 | 35.560 | 35.600 | 35.644 | 35.545 | 35.584 | 35.565 | 35.324 | 35.562 |
| 4 | 56.823 | 56.814 | 57.048 | 56.818 | 56.937 | 56.957 | 57.115 | 56.952 | 56.981 | 56.951 | 57.205 |
| 5 | 66.556 | 66.606 | 66.315 | 66.525 | 66.487 | 66.328 | 66.372 | 66.471 | 66.404 | 66.373 | 66.336 |
| 6 | 74.462 | 74.432 | 74.521 | 74.422 | 74.653 | 74.482 | 74.525 | 74.267 | 74.635 | 74.346 | 74.651 |
| 7 | 87.758 | 87.716 | 87.931 | 87.830 | 87.733 | 87.983 | 87.832 | 87.822 | 87.810 | 87.507 | 87.862 |
| 2 | 1 | 6.988 | 6.875 | 6.888 | 6.893 | 6.950 | 6.994 | 7.045 | 7.123 | 6.791 | 6.798 | 6.919 |
| 2 | 27.553 | 27.560 | 27.679 | 27.351 | 27.377 | 27.487 | 27.624 | 27.377 | 27.456 | 27.585 | 27.328 |
| 3 | 35.384 | 35.493 | 35.417 | 35.500 | 35.277 | 35.193 | 35.288 | 35.444 | 35.202 | 35.438 | 35.353 |
| 4 | 57.525 | 57.323 | 57.284 | 57.438 | 57.330 | 57.378 | 57.486 | 57.439 | 57.285 | 57.346 | 57.483 |
| 5 | 66.283 | 66.177 | 66.378 | 66.090 | 66.333 | 66.280 | 66.185 | 66.394 | 66.250 | 66.303 | 66.021 |
| 6 | 74.604 | 74.517 | 74.878 | 74.600 | 74.768 | 74.353 | 74.891 | 74.557 | 74.668 | 74.493 | 74.546 |
| 7 | 88.091 | 87.877 | 87.823 | 88.036 | 87.893 | 88.022 | 87.838 | 87.969 | 87.803 | 87.664 | 87.798 |
| 3 | 1 | 7.042 | 7.094 | 7.013 | 7.048 | 7.008 | 7.002 | 7.014 | 6.990 | 6.994 | 7.026 | 7.021 |
| 2 | 27.613 | 27.591 | 27.679 | 27.437 | 27.608 | 27.629 | 27.610 | 27.484 | 27.546 | 27.520 | 27.570 |
| 3 | 35.654 | 35.902 | 35.713 | 35.669 | 35.903 | 35.532 | 35.746 | 35.786 | 35.786 | 35.676 | 35.604 |
| 4 | 56.501 | 56.857 | 57.020 | 56.841 | 56.990 | 56.971 | 56.594 | 56.638 | 56.863 | 56.906 | 56.826 |
| 5 | 66.148 | 66.369 | 65.996 | 66.357 | 66.141 | 66.348 | 66.515 | 66.229 | 66.210 | 66.388 | 66.234 |
| 6 | 74.630 | 74.621 | 74.678 | 74.829 | 74.846 | 75.025 | 74.620 | 74.661 | 74.847 | 74.860 | 74.509 |
| 7 | 87.369 | 87.614 | 87.446 | 87.899 | 87.665 | 87.964 | 87.265 | 87.237 | 87.437 | 87.677 | 87.615 |
| 4 | 1 | 7.039 | 7.130 | 7.105 | 7.061 | 7.112 | 7.005 | 7.136 | 7.025 | 7.110 | 7.042 | 7.100 |
| 2 | 27.110 | 27.182 | 27.305 | 27.226 | 27.405 | 27.190 | 27.360 | 27.451 | 27.205 | 27.320 | 27.465 |
| 3 | 35.232 | 35.191 | 35.330 | 35.280 | 35.350 | 35.502 | 35.452 | 35.080 | 35.250 | 35.152 | 35.415 |
| 4 | 56.725 | 56.588 | 56.612 | 56.812 | 56.708 | 56.895 | 56.525 | 56.746 | 56.911 | 56.585 | 56.673 |
| 5 | 65.802 | 66.012 | 65.901 | 66.106 | 65.803 | 65.705 | 66.100 | 65.856 | 66.105 | 66.100 | 65.905 |
| 6 | 74.621 | 74.758 | 74.925 | 74.772 | 74.888 | 74.767 | 74.876 | 74.928 | 74.715 | 74.965 | 74.807 |
| 7 | 87.640 | 87.471 | 87.294 | 87.613 | 87.305 | 87.226 | 87.512 | 87.346 | 87.261 | 87.339 | 87.527 |
| 5 | 1 | 6.995 | 7.131 | 6.934 | 7.160 | 7.092 | 7.185 | 7.100 | 7.051 | 7.141 | 7.035 | 7.129 |
| 2 | 27.304 | 27.142 | 27.475 | 27.512 | 27.364 | 27.397 | 27.440 | 27.562 | 27.423 | 27.295 | 27.395 |
| 3 | 35.071 | 35.680 | 34.891 | 35.333 | 35.265 | 35.170 | 35.464 | 35.507 | 35.441 | 35.040 | 35.292 |
| 4 | 56.894 | 56.587 | 56.649 | 56.735 | 56.778 | 56.587 | 56.662 | 56.525 | 56.850 | 56.643 | 56.676 |
| 5 | 65.954 | 65.768 | 65.569 | 65.793 | 65.648 | 66.069 | 65.889 | 65.897 | 65.990 | 65.702 | 65.551 |
| 6 | 74.367 | 74.786 | 74.499 | 74.476 | 74.529 | 74.751 | 74.810 | 74.390 | 74.731 | 74.828 | 74.354 |
| 7 | 87.005 | 87.051 | 87.281 | 87.401 | 87.468 | 87.542 | 87.178 | 87.631 | 87.118 | 87.391 | 87.377 |

表A.1 各实验室原始数据（%）续

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室*i* | 水平数*j* | n | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 6 | 1 | 7.069 | 7.087 | 7.078 | 7.158 | 7.064 | 7.133 | 7.075 | 7.142 | 7.058 | 7.149 | 7.151 |
| 2 | 27.496 | 27.431 | 27.341 | 27.516 | 27.481 | 27.486 | 27.430 | 27.365 | 27.333 | 27.455 | 27.437 |
| 3 | 35.475 | 35.343 | 35.596 | 35.556 | 35.416 | 35.448 | 35.538 | 35.573 | 35.587 | 35.355 | 35.579 |
| 4 | 56.884 | 56.585 | 56.859 | 56.707 | 56.642 | 56.617 | 56.700 | 56.702 | 56.775 | 56.561 | 56.738 |
| 5 | 66.081 | 66.283 | 66.128 | 66.196 | 66.089 | 66.177 | 66.146 | 66.251 | 66.146 | 66.134 | 66.181 |
| 6 | 74.964 | 74.865 | 74.884 | 74.924 | 74.808 | 74.906 | 74.802 | 74.805 | 74.781 | 74.768 | 74.673 |
| 7 | 87.535 | 87.603 | 87.542 | 87.485 | 87.686 | 87.621 | 87.677 | 87.614 | 87.470 | 87.554 | 87.676 |
| 7 | 1 | 7.400 | 7.126 | 7.437 | 7.412 | 7.326 | 7.318 | 7.221 | 7.225 | 7.355 | 7.400 | 7.305 |
| 2 | 27.356 | 27.364 | 27.422 | 27.320 | 27.291 | 27.244 | 27.460 | 27.222 | 27.497 | 27.366 | 27.409 |
| 3 | 35.303 | 35.444 | 35.185 | 35.564 | 35.089 | 35.657 | 35.594 | 35.293 | 35.567 | 35.957 | 35.397 |
| 4 | 56.865 | 57.276 | 56.935 | 56.969 | 57.076 | 57.220 | 57.011 | 56.995 | 56.991 | 56.963 | 56.974 |
| 5 | 66.471 | 66.524 | 66.325 | 66.388 | 66.234 | 66.061 | 66.184 | 66.412 | 66.364 | 65.922 | 65.873 |
| 6 | 75.243 | 75.061 | 75.338 | 74.903 | 74.795 | 75.081 | 75.061 | 75.309 | 75.279 | 75.199 | 75.308 |
| 7 | 87.983 | 87.970 | 88.254 | 87.753 | 87.967 | 87.856 | 87.764 | 87.644 | 87.754 | 87.580 | 87.856 |

1. 各实验室单元平均值

表A.2 各实验室单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室*i* | 水平数*j* | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| ‾*yij* | *nij* | ‾*yij* | *nij* | ‾*yij* | *nij* | ‾*yij* | *nij* |
| 1 | 7.0769 | 11 | 27.5167 | 11 | 35.5254 | 11 | 56.9637 | 11 |
| 2 | 6.9331 | 11 | 27.4888 | 11 | 35.3626 | 11 | 57.3925 | 11 |
| 3 | 7.0229 | 11 | 27.5715 | 11 | 35.7246 | 11 | 56.8188 | 11 |
| 4 | 7.0786 | 11 | 27.2926 | 11 | 35.2940 | 11 | 56.7073 | 11 |
| 5 | 7.0866 | 11 | 27.3917 | 11 | 35.2867 | 11 | 56.6896 | 11 |
| 6 | 7.1058 | 11 | 27.4337 | 11 | 35.4969 | 11 | 56.7064 | 11 |
| 7 | 7.3205 | 11 | 27.3592 | 11 | 35.4591 | 11 | 57.0250 | 11 |
| 实验室*i* | 水平数*j* | | | | | | | |
| 5 | | 6 | | 7 | |  | |
| ‾*yij* | *nij* | ‾*yij* | *nij* | ‾*yij* | *nij* |  |  |
| 1 | 66.4339 | 11 | 74.4905 | 11 | 87.7985 | 11 |  |  |
| 2 | 66.2449 | 11 | 74.6250 | 11 | 87.8922 | 11 |  |  |
| 3 | 66.2668 | 11 | 74.7387 | 11 | 87.5625 | 11 |  |  |
| 4 | 65.9450 | 11 | 74.8202 | 11 | 87.4122 | 11 |  |  |
| 5 | 65.8027 | 11 | 74.5928 | 11 | 87.3130 | 11 |  |  |
| 6 | 66.1647 | 11 | 74.8345 | 11 | 87.5875 | 11 |  |  |
| 7 | 66.2507 | 11 | 75.1434 | 11 | 87.8528 | 11 |  |  |

1. 各实验室单元离散度

表A.3 各实验室单元标准差（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室*i* | 水平数*j* | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| *sij* | *nij* | *sij* | *nij* | *sij* | *nij* | *sij* | *nij* |
| 1 | 0.037941 | 11 | 0.143655 | 11 | 0.110543 | 11 | 0.123699 | 11 |
| 2 | 0.100625\* | 11 | 0.119926 | 11 | 0.109157 | 11 | 0.085533 | 11 |
| 3 | 0.029693 | 11 | 0.069879 | 11 | 0.115545 | 11 | 0.169923 | 11 |
| 4 | 0.045498 | 11 | 0.118787 | 11 | 0.130325 | 11 | 0.127350 | 11 |
| 5 | 0.075904 | 11 | 0.115726 | 11 | 0.232097 | 11 | 0.114148 | 11 |
| 6 | 0.040182 | 11 | 0.062902 | 11 | 0.094281 | 11 | 0.104217 | 11 |
| 7 | 0.096386 | 11 | 0.085986 | 11 | 0.244143\* | 11 | 0.122131 | 11 |
| 实验室*i* | 水平数*j* | | | | | | | |
| 5 | | 6 | | 7 | |  | |
| *sij* | *nij* | *sij* | *nij* | *sij* | *nij* |  |  |
| 1 | 0.100196 | 11 | 0.124498 | 11 | 0.124955 | 11 |  |  |
| 2 | 0.116669 | 11 | 0.164944 | 11 | 0.126416 | 11 |  |  |
| 3 | 0.145076 | 11 | 0.151763 | 11 | 0.237630 | 11 |  |  |
| 4 | 0.146195 | 11 | 0.105464 | 11 | 0.145446 | 11 |  |  |
| 5 | 0.172791 | 11 | 0.189631 | 11 | 0.204033 | 11 |  |  |
| 6 | 0.062100 | 11 | 0.083228 | 11 | 0.076073 | 11 |  |  |
| 7 | 0.218602\* | 11 | 0.179006 | 11 | 0.187173 | 11 |  |  |

1. 一致性和离群值检查

表A.4 柯克伦检验统计量C的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平*j* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| smax 实验室 | 2 | 1 | 7 | 3 | 7 | 5 | 3 |
| smax 值 | 0.100625 | 0.143655 | 0.244143 | 0.169923 | 0.218602 | 0.189631 | 0.237630 |
| Σs2 | 0.031183 | 0.078755 | 0.176834 | 0.106516 | 0.147571 | 0.151791 | 0.191668 |
| C | 0.3247 | 0.2620 | 0.3371 | 0.2711 | 0.3238 | 0.2369 | 0.2946 |
| 检验结果 | 歧离值 | 正确值 | 歧离值 | 正确值 | 歧离值 | 正确值 | 正确值 |
| 实验室数 p =7，n =11，临界值C(0.01)=0.3617，临界C(0.05)=0.3154。 | | | | | | | |
| 检验表明实验室2水平1的一个单元、实验室7水平3、5的一个单元可以看作是歧离值。该歧离值仍然参与后续计算。 | | | | | | | |

表A.5 单元平均值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平*j* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 总平均值 | 7.0892 | 27.4363 | 35.4499 | 56.9005 | 66.1584 | 74.7493 | 87.6313 |
| 总标准差 | 0.117465 | 0.096694 | 0.153847 | 0.254191 | 0.214379 | 0.213924 | 0.224005 |
| 最大均值 | 7.3205 | 27.5715 | 35.7246 | 57.3925 | 66.4339 | 75.1434 | 87.8922 |
| 最小均值 | 6.9331 | 27.2926 | 35.2867 | 56.6896 | 65.8027 | 74.4905 | 87.3130 |
| Gmax | 1.969 | 1.398 | 1.786 | 1.936 | 1.285 | 1.842 | 1.165 |
| Gmin | 1.329 | 1.486 | 1.061 | 0.829 | 1.659 | 1.210 | 1.421 |
| 检验结果 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 正确值 |
| G临界值 | 实验室数 p =7，临界值G(0.01)=2.139，临界G(0.05)=2.020。 | | | | | | |
| 检验表明各实验室单元平均值没有单个的歧离值或离群值。 | | | | | | | |

1. Sr、SR、r与R值的计算

表A.6 精密度数据的计算

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平*j* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 总平均值 | 7.0892 | 27.4363 | 35.4499 | 56.9005 | 66.1584 | 74.7493 | 87.6313 |
| T1 | 545.8690 | 2112.5980 | 2729.6430 | 4381.3360 | 5094.1970 | 5755.6970 | 6747.6070 |
| T2 | 3.87069E+03 | 5.79626E+04 | 9.67672E+04 | 2.49304E+05 | 3.37027E+05 | 4.30237E+05 | 5.91305E+05 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.311828182 | 0.787551091 | 1.768337636 | 1.065159818 | 1.475708 | 1.517909455 | 1.916675091 |
| p | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| sr2 | 0.004454688 | 0.01125073 | 0.025261966 | 0.015216569 | 0.021081543 | 0.021684421 | 0.027381073 |
| sL2 | 0.013393127 | 0.008326845 | 0.021372499 | 0.063229726 | 0.044041928 | 0.043792008 | 0.047689141 |
| sR2 | 0.017847815 | 0.019577575 | 0.046634465 | 0.078446295 | 0.065123471 | 0.065476429 | 0.075070213 |
| sr | 0.066743451 | 0.106069458 | 0.158940134 | 0.123355457 | 0.145194844 | 0.14725631 | 0.165472272 |
| sR | 0.13360 | 0.13992 | 0.21595 | 0.28008 | 0.25519 | 0.25588 | 0.27399 |
| r | 0.18688 | 0.29699 | 0.44503 | 0.34540 | 0.40655 | 0.41232 | 0.46332 |
| R | 0.37407 | 0.39178 | 0.60466 | 0.78423 | 0.71454 | 0.71647 | 0.76717 |