**稀土金属及其氧化物化学分析方法**

**第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3：电感耦合等离子体串联质谱法—ICP-MS-MS**

**编制说明（预审稿）**

**江西理工大学**

**2022年8月19日**

《**稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3：电感耦合等离子体串联质谱法—ICP-MS-MS》编制说明（预审稿）**

**一、工作简介**

**（一）任务来源**

2021年9月26日至29日在山东省济宁市2021年第四次稀土标准制修订工作后，会议落实了2021年下达的《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3：电感耦合等离子体串联质谱法—ICP-MS-MS》（GB/T 18115.6）稀土国家标准修订计划的任务，由江西理工大学负责修订起草。任务计划号为20211997- T-469，完成年限为2022年。

**（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作**

**1、标准项目编制单位简介及在本标准中所承担的工作**

项目编制组由江西理工大学、包头稀土研究院、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督研究院、国合通用测试评价认证股份公司、中国工程物理研究院化工材料研究所和国家钨与稀土产品质量监督检验中心等8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，擅长电感耦合等离子体串联质谱仪的应用及方法开发，多次参与国家、行业标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

（1）项目编制组单位及变化情况

“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所”根据中科院巡视组要求更名为“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心”，又因“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心”非独立法人，最终更名为具有独立法人资格的“厦门稀土材料研究所”，因此起草单位中“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所”变更为“厦门稀土材料研究所”，且原来项目工作内容仍由原相关人员继续完成；“国标（北京）检验认证有限公司”是“国合通用测试评价认证股份公司”的全资子公司，本标准工作内容仍由原相关人员继续完成，因此起草单位中“国合通用测试评价认证股份公司”变更为“国标（北京）检验认证有限公司”；“国家钨与稀土产品质量监督检验中心”在编制中途由于国家市场监督管理总局对国检中心名字进行统一更名，故以“江西省钨与稀土产品质量监督检验中心”参与标准验证；“内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院”因仪器故障，维修成本较高，且仪器归属单位发生改变，人员与仪器的使用无法确保运行和质量保证，为了不影响本标准验证工作，退出了本标准修订工作。

**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。主要分析测试业务范围包括：无机物和有机物成份与结构分析、表面分析、微区形貌及成份分析、热分析和物性测定分析以及未知物质和复杂体系的分离、鉴定等分析测试服务。

分析测试中心特别在稀土元素的检测方面，做了大量的工作。能够从开采、提取生产到冶炼，以及后面的稀土新材料，提供全面的检测服务。可以测定微量到超高纯6N的稀土元素产品的成分检测和稀土新材料的表面结构、微区分析和磁性能等的检测。特别是超高纯稀土元素的检测，是中心在稀土检测领域首次完成不需分离，直接测定。为稀土光学玻璃、荧光粉等新材料的开发研究，提供了支持。

**包头稀土研究院**：1960年按照聂荣臻副总理指示筹建，1963年经国务院批准挂牌成立，直属原冶金工业部。1992年并入包头钢铁稀土公司（现包钢集团公司），2007年并入包钢稀土（现北方稀土）。

作为全国最大的综合性稀土研发机构，稀土研究院始终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、稀土情报信息等为研究重点。建院以来，稀土研究院共承担“863计划”“973计划”等各级各类项目2300余项，获得包括国家发明一等奖、国家科技进步一等奖在内的省部级以上科技成果奖励300余项，获得国际、国内授权专利300余项，在稀土选矿、稀土冶金、环境保护、稀土功能材料及应用等领域产生的一大批前沿成果，仍沿用至今。

稀土研究院建有国家科技部批复的“白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室”“稀土材料国际科技合作基地”和“北方稀土行业生产力促进中心”、国家工信部批复的“国家新材料测试评价平台——稀土行业中心”、国家发改委批复的“稀土冶金及功能材料国家工程技术研究中心”等科研平台。拥有自治区级“稀土功能材料重点实验室”“铌冶金工程实验室”“稀土功能材料工程技术研究中心”。建有稀土行业门户网站“中国稀土网”，负责《稀土》《稀土信息》和 China Rare Earth Information 等期刊的出版发行。建有国家稀土产品质量监督检验中心，形成了完备的稀土科技创新体系。

多年来，稀土研究院立足创新型人才培养，在科技人才选、用、育、留上不断进行有益探索和实践，构建起一套具有自身特色的人才引进培养系统工程，打造了一支具有较高研究水平的专业研发团队。现有国家“百千万人才工程”1人、国务院特殊津贴获得者4人，内蒙古自治区杰出人才1人、有突出贡献专家7人、草原英才16人、新世纪321人才工程人选13人。

稀土研究院始终秉持“开放合作、互利共赢”的理念，与国内多家高校、科研院所以及美国、日本、德国、法国、英国、俄罗斯、意大利、韩国、蒙古、斯洛伐克等国的研究机构和知名公司进行了卓有成效的合作与交流，生产产品远销国内外。稀土研究院为“长征”系列运载火箭、“神舟”号系列飞船、“中国探月工程”和“载人航天”等诸多国家重点工程研制生产了大量关键材料和器件，为我国稀土产业的发展和现代化国防建设做出了不可替代的重要贡献。

**厦门稀土材料研究所**：为中国科学院海西研究院、厦门市人民政府与厦门钨业股份有限公司三方，于2012年签约共建成立的地方事业法人单位。

厦门稀土材料研究所立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，瞄准闽赣稀土资源的集成开发利用和稀土功能材料产业科技需求，重点聚焦稀土分离提纯、稀土磁性材料、稀土发光材料、稀土催化材料、稀土功能助剂、清洁生产与环境修复、稀土特种合金、纳米生物治疗等领域的研发，建立稀土材料高质化利用与工程化示范、综合技术示范与应用基地，以稀土材料的源头创新促进新能源、新材料、新一代信息技术、节能环保等战略性新兴产业的培育和发展，为促进海西稀土产业及其产业链的健康快速发展提供科技支撑。

厦门稀土材料研究所是福建省第一批命名的省级新型研发机构，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平台、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。

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，至今已购入科研设备50余台，资产总额约5000万元，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。

**湖南稀土金属材料研究院有限责任公司**：创建于1958年，一直从事稀土科研和军用稀土新材料研制工作，是我国最早从事稀土材料应用研究开发的科研单位，同时也是有色军工稀土新材料研制开发的定点单位。

我院现有在职职工260人，其中：教授级高级工程师7人、高级工程师48人、工程师等技术骨干77人、享受政府津贴的专家7人，技术力量雄厚，在氧化钪与金属钪、铝钪中间合金，高纯中重稀土氧化物、稀土超细微粉、高纯稀土金属和合金型材(棒、片、粉、粒、丝、管、箔)、稀土储氢材料、六硼化镧阴极材料、稀土激光晶体材料、稀土磁致伸缩材料等方面研究处于国内领先水平。作为长期从事稀土材料开发应用单位，先后主持及参与了《六硼化镧化学分析方法》、《金属钪》、《氧化钪》、《六硼化镧》、《金属钇》、《铝钪中间合金》、《钕镁合金》、《氧化镨》、《钕镁合金化学分析方法》、《钇铝合金》、《独居石精矿》、《金属钇》、《镧铜合金》《稀土产品包装标志运输和贮存》等31项稀土标准的修制订工作。

**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。

**中国工程物理研究院化工材料研究所**：隶属于中国工程物理研究院（简称“中物院”），中物院创建于1958年，是我国唯一的核武器研制生产单位，是以发展国防尖端科学技术为主的重要科研单位，是国家高新技术装备、战略科技的研发基地。院属化工材料研究所主要从事含能材料、火工品、高分子材料、安全弹药的研制生产和库存科学研究，并向激光材料、新能源材料、安全应急技术与装备等领域拓展，是集应用基础研究、设计开发、研制生产及试验于一体的综合性研究所。目前，中物院化材所在特种光纤激光材料设计及制备领域已取得多项历史性突破，其中，超高纯稀土配合物制备技术及超痕量杂质离子检测技术是该领域中的关键技术，本单位在高纯稀土制备及分析领域能力达到国内先进水平。

**江西省钨与稀土产品质量监督检验中心**：于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。中心现有员工76人，其中博士1人，在读博士3人，硕士16人，设备原值达到7000万，包括GD-MS、ICP-MS/MS、XRD、SEM、XRF、TG-QMS、GC-MS、ICP-OES、激光粒度仪等一批具有国际先进的大型仪器设备。中心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。目前，中心通过CNAS认证的检测能力有4大类、50种类别、452个参数，通过省级CMA认证的检测能力有7大类、79种类别、956个参数，产品检测范围从钨、稀土等几十种有色金属原矿及前端初级产品，一直延伸至产业链的后端下游产品。中心参与了我国首批1个稀土国际标准的标准制定，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定稀土有色行业等国家标准6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32项。

**2、标准主要起草人姓名及其负责的工作**

起草人主要工作如下：

**（三）研制背景**

**1、项目的必要性简述**

《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》于2000年首次制定，，近年来电感耦合等离子体发射光谱、电感耦合等离子体质谱等仪器分析技术水平有了大幅的提高，检测速度，检测范围都有了显著改变，鉴于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的新发展，以及新的检测仪器电感耦合等离子串联体质谱法(ICP-MS-MS)的强大分析功能，为了丰富标准内容，为标准使用者提供更多的选择，以及体现检测标准的准确性和先进性，有必要建立方法3电感耦合等离子串联体质谱法检测铕中稀土杂质含量。

**2、项目的可行性简述**

本标准用于稀土金属铕及氧化铕中稀土杂质的测定，测定范围0.00002%～0.020%，采用电感耦合等离子体串联质谱法进行测定。样品用硝酸消解后，无需经过分离基体，在稀硝酸介质中，直接用电感耦合等离子体串联质谱仪进行测定，测定时均以内标元素进行校正。电感耦合等离子体串联质谱法因具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、可多元素同时测定等优势。通过系统的试验和多家实验室的验证，表明采用电感耦合等离子体串联质谱法测定稀土金属铕及氧化铕中稀土杂质量的方法可行，无需进行基体分离，具有操作简单、快速、准确的优势，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和贸易具有重要意义。

**（四）主要工作过程**

**1、预研阶段**

本项目计划为修订项目，而方法3为新增方法。江西理工大学分析测试中心课题组成员前期仔细全面的检索查阅了最近的国内外相关高纯稀土检测文献，认真总结了前期做高纯稀土检测的工作经验，特别是在已建立的高纯铈和高纯钕分析检测的经验，查阅了大量的文献，并积极联系、采购实验材料，为该方法的编制做了必要的准备工作。确定了标准的方案设计，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月向全国稀标委秘书处提交了本项目的项目建议书、立项论证报告、草案稿，正式申请立项。全国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，并上报国标委获批立项。本项目归口单位为：全国稀土标准化技术委员会；项目周期为18个月。

2021年9月26-29日全国稀土标准化技术委员会在山东省济宁市召开2021年第四次稀土标准制修订工作会，会议落实了2021年下达的《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中稀土杂质含量的测定》（GB/T 18115.6）稀土国家标准修订计划的任务，由国标（北京）检验认证有限公司起草方法1电感耦合等离子体原子发射光谱法和方法2电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），江西理工大学负责起草方法3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS）。任务落实会上，确定了江西理工大学为本项目牵头单位并负责统一样品的提供。并明确了项目的时间进度安排等。会议确定方法3负责起草单位为江西理工大学、包头稀土研究院、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督研究院、国合通用测试评价认证股份公司、中国工程物理研究院化工材料研究所和国家钨与稀土产品质量监督检验中心等8家单位。

**3、起草阶段**

江西理工大学分析测试中心接受任务后，立即成立了国家标准《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》研发小组，并针对不同纯度的氧化铕进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

2022年3月，牵头起草单位准备好了试验用统一样品，开展了检出限、精密度、加标回收等试验，证明方法准确可靠。

2021年5月，江西理工大学对实验数据进行整理，完成了国家标准《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》（征求意见稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告提供给6家验证单位进行数据的验证工作。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2022年07月13日，各验证单位陆续完成本方法的验证工作并返回验证报告。

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：（1）从3.5.3试验结果来看，Re和Tl内标均可用于Eu中Tm测定时的校正，建议可选择Re或Tl。不采纳，从验证结果采取最优的内标。（2）研究报告中表9的稀土元素样品浓度应该为5ng/ml。采纳，笔误。

2、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心：铯和铊内标测定全部元素，铼内标测定除铥以外的元素可以满足分析要求。不采纳，其他验证单位结果和起草单位一致。

**4、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示以及会议等形式对国家标准《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

**标准征求意见稿意见**

标准项目名称：稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法3电感耦合等离子体串联质谱法

标准项目负责起草单位：江西理工大学 承办人：吴伟明

电话：13970799784 2022年 8月18日填写

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 封面 | 应该是18115.6而不是18115.4 | 江阴加华新材料资源有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 6.6.2 | 行距应该和其他段落的行距一致 | 采纳 |  |
| 3 | 6.8.2 | 应该为再现性而不是允许差 | 采纳 |  |
| 1 | 1 | “本文件为方法3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS），测定范围见表1。”改为“方法3的测定范围见表1。” | 定南大华新材料资源有限公司 | 采纳 | 本文件只写了方法3，标准三个方法合并后需要重新编辑 |
| 2 | 6.4.1 | “将氧化物样品置于烘箱内105 ℃烘1 h”改为“将氧化物样品放置烘箱内105 ℃烘1 h” | 不采纳 | 与GB/T 18115.4-2021一致 |
| 3 | 6.6.1 | “否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化”改为“否则需重新进行测定或重新配制标准溶液进行测定” | 不采纳 | 与GB/T 18115.4-2021一致 |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：13个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：2个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：2个；

（4）没有回函的单位数：11 个。

**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。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比**

**（一）编制原则**

**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：**

稀土元素之间的光谱和质谱干扰严重，受测试技术设备所限，现有分析方法在当时只有通过专用色谱柱分离来完成检测，没有能够无需分离直接准确的检测高纯稀土铕金属及其氧化物中稀土杂质的分析方法。本标准的修改，就是保留和改进原来的技术，并将ICP-MS-MS这项新技术应用于稀土分析检测，建立方法3，并总结十来年该标准使用的经验，改进分析技术，完善并建立新的标准检测方法，解决高纯铕稀土中痕量稀土杂质元素的分析这个难题。

**3、适用性：**

本标准通过实验条件考察高纯单一稀土元素对待测元素的影响，选择好仪器的双级Q1、Q2的质量数，碰撞反应室气体，得出测定的优化参数，建立无需分离直接测定的方法。通过一系列的条件摸索、方法验证和测试结果总结，建立了单一高纯稀土钕中其它稀土元素不需分离直接测定的方法。

**（二）主要技术内容及其确定的依据**

**1、适用范围的确定：**

本文件适用于金属铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定。本文件也适用于氧化铕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇含量的测定。

**2、测定范围的确定：**

稀土元素测定范围为0.00002%-0.020%。

**三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

**（一）试验验证的分析**

**1、方法原理：**

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法无碰撞/反应气体模式测定镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇，氨气原位模式测定铥。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

**2、方法的测定范围：**

方法的测定范围见表1。

表1测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00002～0.020 | 氧化钬 | 0.00002～0.020 |
| 氧化镨 | 0.00002～0.020 | 氧化铒 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钕 | 0.00002～0.020 | 氧化铥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钐 | 0.00002～0.020 | 氧化镱 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钆 | 0.00002～0.020 | 氧化镥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铽 | 0.00002～0.020 | 氧化钇 | 0.00002～0.020 |

**3、标准系列溶液的配制：**

准确移取相应的混合稀土标准溶液于6个100mL容量瓶中，加入5.00mL 1 ug / mL混合内标溶液，用硝酸（1+19）稀释至刻度，混匀，得到含各稀土氧化物质量浓度分别为0 ng / mL、0.1 ng / mL、1.0 ng / mL、10.0 ng / mL、20.0 ng / mL、50.0 ng / mL的标准系列溶液。

**4、分析测定参数的确定：**

（1）仪器参数的确定

通过实验优化，获得以下参数（见表2），并根据反应池采用的反应气体，相应地选择同一质量数模式（SQ）或者是双质量数模式（MS/MS）测定。各仪器参数可能会有差异，以各单位仪器情况自定。

表2仪器参数

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 参数 | No Gas | NH3 On mass |
| 测量模式 | SQ | MS/MS |
| RF功率（W） | 1550 | 1550 |
| 采样深度（mm） | 8.0 | 8.0 |
| 载气（L/min） | 0.70 | 0.70 |
| 稀释气（L/min） | 0.50 | 0.50 |
| NH3-He（1:9，V/V）（%） | / | 60 |

（2）质量数的选择

测量各稀土元素时，仪器选择的离子质量数见表3。

表3测量元素同位素质量数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素质量数(Q1) | 测定质量数(Q2) | 碰撞/反应气 |
| La | 139 | / | 无 |
| Ce | 140 | / | 无 |
| Pr | 141 | / | 无 |
| Nd | 146 | / | 无 |
| Sm | 147 | / | 无 |
| Gd | 157 | / | 无 |
| Tb | 159 | / | 无 |
| Dy | 163 | / | 无 |
| Ho | 165 | / | 无 |
| Er | 166 | / | 无 |
| Tm | 169 | 169 | 氨气 |
| Yb | 174 | / | 无 |
| Lu | 175 | / | 无 |
| Y | 89 | / | 无 |

Q1为ICP-MS/MS的第一级质谱的质量数，Q2为ICP-MS/MS的第二级质谱的质量数。

本实验数据是以氩等离子体为离子化源，使用无碰撞/反应气体模式测定镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇，氨气原位模式测定铥。

**5、氧化铕基体浓度的确定：**

通过条件实验得到进样浓度对各个稀土元素测定的影响情况，结果见表4。实验结果来看，铕基体对被测稀土杂质的信号均有不同程度的抑制效应，并且随着基体浓度的增大，对被测稀土杂质及内标元素的抑制效应增强。实验结果说明铕基体对测定的有影响，稀释测定液可以减小影响，但检测的下限范围，将不能满足分析要求。综合考虑，选用进样浓度为0.5mg/mL，测定结果能满足分析要求。

表4基体浓度影响情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 100mg/L Eu2O3回收率（%） | 200mg/L Eu2O3回收率（%） | 300mg/L Eu2O3回收率（%） | 500mg/L Eu2O3回收率（%） | 800mg/L Eu2O3回收率（%） |
| Y2O3 | 100.5 | 100.2 | 97.22 | 92.34 | 87.22 |
| La2O3 | 97.37 | 100.7 | 101.7 | 100.1 | 98.00 |
| CeO2 | 98.58 | 101.9 | 101.9 | 98.37 | 95.97 |
| Pr6O11 | 99.34 | 102.4 | 101.7 | 99.06 | 97.97 |
| Nd2O3 | 100.9 | 102.8 | 103.3 | 102.2 | 103.1 |
| Sm2O3 | 99.89 | 103.0 | 103.6 | 101.8 | 104.0 |
| Gd2O3 | 100.4 | 100.2 | 98.02 | 95.17 | 91.75 |
| Tb4O7 | 100.0 | 100.2 | 98.57 | 96.81 | 94.10 |
| Dy2O3 | 102.6 | 102.1 | 100.7 | 99.83 | 98.11 |
| Ho2O3 | 101.8 | 102.1 | 100.5 | 100.6 | 98.61 |
| Er2O3 | 100.3 | 99.78 | 98.59 | 99.09 | 97.57 |
| Tm2O3 | 98.04 | 100.7 | 103.7 | 108.8 | 114.4 |
| Yb2O3 | 97.88 | 96.50 | 94.97 | 95.08 | 94.00 |
| Lu2O3 | 96.43 | 95.06 | 93.97 | 94.22 | 90.36 |

**6、分析试液酸度的确定：**

当分析试液的硝酸浓度为0.5-10%时，按测定参数条件测定，结果见表5测定酸度影响。结果表明，在0.5-10%硝酸浓度范围，测定结果均在允许误差范围内。考虑到防止稀土水解和测定共存稀土浓度的需要，选择5%的硝酸浓度。

表5测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度  含量（*μ*g/L） | 0.5%硝酸 | 1%硝酸 | 2%硝酸 | 5%硝酸 | 10%硝酸 |
| Y2O3 | 0.948 | 0.959 | 0.969 | 0.981 | 0.972 |
| La2O3 | 1.030 | 1.027 | 1.046 | 1.047 | 1.043 |
| CeO2 | 1.067 | 1.076 | 1.086 | 1.087 | 1.092 |
| Pr6O11 | 1.003 | 1.011 | 1.027 | 1.027 | 1.033 |
| Nd2O3 | 1.044 | 1.035 | 1.063 | 1.072 | 1.089 |
| Sm2O3 | 1.048 | 1.053 | 1.075 | 1.087 | 1.087 |
| Gd2O3 | 0.983 | 0.986 | 1.008 | 0.986 | 0.985 |
| Tb4O7 | 1.087 | 1.093 | 1.118 | 1.097 | 1.101 |
| Dy2O3 | 1.009 | 1.016 | 1.030 | 1.025 | 1.027 |
| Ho2O3 | 1.014 | 1.011 | 1.033 | 1.017 | 1.026 |
| Er2O3 | 1.023 | 1.025 | 1.041 | 1.044 | 1.034 |
| Tm2O3 | 1.003 | 1.015 | 1.011 | 1.022 | 1.066 |
| Yb2O3 | 1.001 | 0.981 | 1.008 | 1.000 | 0.987 |
| Lu2O3 | 0.940 | 0.936 | 0.955 | 0.947 | 0.948 |

**7、内标元素的确定：**

为了补偿基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响，测定时使用内标校正是十分有效的方法。考察了铯、铼和铊分别作内标的校正效果。结果见表6。根据实验结果，选用铯内标测定钇、镧、铈、镨、钕和钐，铼内标测定钆、铽、镝、钬、铒、镱和镥，铊内标测定铥可以满足分析要求。

表6内标元素的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cs133内标  元素回收率（%） | Re185内标  元素回收率（%） | Tl205内标  元素回收率（%） |
| Y2O3 | 92.34 | 72.88 | 64.82 |
| La2O3 | 100.1 | 79.04 | 70.31 |
| CeO2 | 98.37 | 77.63 | 69.05 |
| Pr6O11 | 99.06 | 78.18 | 69.55 |
| Nd2O3 | 102.2 | 80.70 | 71.77 |
| Sm2O3 | 101.8 | 80.35 | 71.47 |
| Gd2O3 | 120.6 | 95.17 | 84.66 |
| Tb4O7 | 122.7 | 96.81 | 86.12 |
| Dy2O3 | 126.5 | 99.83 | 88.79 |
| Ho2O3 | 127.4 | 100.6 | 89.48 |
| Er2O3 | 125.5 | 99.09 | 88.12 |
| Tm2O3 | 130.5 | 109.5 | 108.8 |
| Yb2O3 | 120.4 | 95.08 | 84.56 |
| Lu2O3 | 119.4 | 94.22 | 83.80 |

**8、其他元素影响的确定：**

在分析试液中加入100μg/L（K，Ca，Na，Mg，Al，Fe）的混合溶液。按分析条件测定，判断非稀土元素对测定结果的影响，结果见表7。通过试样的干扰实验回收试验，回收率在99-105%之间，说明可能存在的非稀土杂质不影响本方法测定。

表7其他元素影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品①（*μ*g/L） | 样品②（*μ*g/L） | 元素回收率（%） |
| Y2O3 | 0.981 | 0.982 | 100.0 |
| La2O3 | 1.024 | 1.028 | 100.4 |
| CeO2 | 1.065 | 1.071 | 100.5 |
| Pr6O11 | 1.007 | 1.011 | 100.3 |
| Nd2O3 | 1.049 | 1.047 | 99.86 |
| Sm2O3 | 1.049 | 1.053 | 100.4 |
| Gd2O3 | 0.968 | 0.976 | 100.8 |
| Tb4O7 | 1.079 | 1.095 | 101.5 |
| Dy2O3 | 1.011 | 1.023 | 101.2 |
| Ho2O3 | 1.014 | 1.018 | 100.4 |
| Er2O3 | 1.034 | 1.045 | 101.1 |
| Tm2O3 | 1.105 | 1.154 | 104.4 |
| Yb2O3 | 0.988 | 1.001 | 101.3 |
| Lu2O3 | 0.947 | 0.946 | 99.87 |

**9、准确度的确定：**

按测定步骤移取取试液10mL比色管中，加入不同量的混合稀土标准溶液进行回收率实验，结果见表8。通过试样的标准回收试验，得到回收率在87-112%之间，说明本方法测定准确可靠。

表8回收率实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  ug/L  元素 | 0 | 0.25 | | 5 | |
| 测定值/ug/L | 测定值/ug/L | 回收率/% | 测定值/ug/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.0435 | 0.289 | 98.20 | 4.755 | 94.24 |
| La2O3 | 0.0246 | 0.284 | 103.7 | 5.032 | 100.2 |
| CeO2 | 0.0748 | 0.340 | 106.2 | 5.237 | 103.2 |
| Pr6O11 | 0.0089 | 0.272 | 105.4 | 5.158 | 103.0 |
| Nd2O3 | 0.0296 | 0.305 | 110.3 | 5.413 | 107.7 |
| Sm2O3 | 0.0320 | 0.311 | 111.6 | 5.401 | 107.4 |
| Gd2O3 | 0.0138 | 0.265 | 100.5 | 4.974 | 99.20 |
| Tb4O7 | 0.103 | 0.365 | 105.1 | 5.145 | 100.9 |
| Dy2O3 | 0.0137 | 0.264 | 100.3 | 4.879 | 97.31 |
| Ho2O3 | 0.0105 | 0.258 | 99.17 | 4.805 | 95.88 |
| Er2O3 | 0.0511 | 0.300 | 99.66 | 4.873 | 96.44 |
| Tm2O3 | 0.0189 | 0.279 | 103.9 | 5.122 | 102.1 |
| Yb2O3 | 0.0386 | 0.279 | 96.31 | 4.828 | 95.78 |
| Lu2O3 | 0.00540 | 0.247 | 96.53 | 4.830 | 96.50 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  ug/L  元素 | 0 | 25 | | 40 | |
| 测定值/ug/L | 测定值/ug/L | 回收率/% | 测定值/ug/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.0279 | 26.171 | 104.6 | 44.028 | 110.0 |
| La2O3 | 0.0098 | 24.320 | 97.24 | 39.400 | 98.48 |
| CeO2 | 0.0363 | 24.492 | 97.82 | 40.244 | 100.5 |
| Pr6O11 | 0.00741 | 24.685 | 98.71 | 40.570 | 101.4 |
| Nd2O3 | 0.0115 | 25.275 | 101.1 | 39.486 | 98.69 |
| Sm2O3 | 0.0129 | 24.985 | 99.89 | 40.463 | 101.1 |
| Gd2O3 | 0.00667 | 24.724 | 98.87 | 39.988 | 99.95 |
| Tb4O7 | 0.0463 | 25.330 | 101.1 | 42.922 | 107.2 |
| Dy2O3 | 0.00533 | 24.445 | 97.76 | 43.094 | 107.7 |
| Ho2O3 | 0.00365 | 25.491 | 102.0 | 42.470 | 106.2 |
| Er2O3 | 0.0208 | 25.637 | 102.5 | 42.634 | 106.5 |
| Tm2O3 | 0.00636 | 25.244 | 101.0 | 35.140 | 87.84 |
| Yb2O3 | 0.0155 | 24.841 | 99.30 | 41.603 | 104.0 |
| Lu2O3 | 0.00259 | 24.650 | 98.59 | 40.875 | 102.2 |

**10、检测下限和测定范围的确定：**

按标准曲线的第一个点配制空白溶液，进行独立11次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限，按其10倍标准偏差所对应的浓度计算测定下限，结果见表9。由表可见，各元素的检出限在0.0002-0.003μg/L之间，各元素测定下限在0.001-0.02μg/g之间。从内标的回收率、各元素的灵敏度和信号值的稳定性等实际情况综合考虑，研究报告中选择Y2O3、La2O3、CeO2、Pr6O11、Nd2O3、Sm2O3、Gd2O3、Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3和Lu2O3的测量下限为0.2μg/g。

表9检出限和测定下限

| 元素 | SD（*μ*g/L） | 检出限（*μ*g/L） | 测定下限(*μ*g/g) |
| --- | --- | --- | --- |
| Y2O3 | 0.000601 | 0.00180 | 0.0120 |
| La2O3 | 0.000261 | 0.000783 | 0.00522 |
| CeO2 | 0.000678 | 0.00203 | 0.0136 |
| Pr6O11 | 0.000138 | 0.000413 | 0.00275 |
| Nd2O3 | 0.000377 | 0.00113 | 0.00754 |
| Sm2O3 | 0.000220 | 0.000661 | 0.00440 |
| Gd2O3 | 0.000279 | 0.000838 | 0.00559 |
| Tb4O7 | 0.000102 | 0.000306 | 0.00204 |
| Dy2O3 | 0.000549 | 0.00165 | 0.0110 |
| Ho2O3 | 0.000130 | 0.000391 | 0.0026 |
| Er2O3 | 0.000330 | 0.000989 | 0.00660 |
| Tm2O3 | 0.000098 | 0.000295 | 0.00197 |
| Yb2O3 | 0.000211 | 0.000633 | 0.00422 |
| Lu2O3 | 0.000152 | 0.000455 | 0.00303 |

**11、精密度数据的确定：**

方法的重复性限、再现性限的确定建立在7家实验室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**

关于稀土氧化物、尤其是高纯稀土产品的分析方法科学、系统的研究较少，现行标准存在诸多弊端，难以适应市场的需求，不利于稀土市场的发展。修订现有方法并适当增加新的技术手段，可丰富标准内容，为使用者提供更多选择，将为稀土行业生产、科研及贸易发展等各方面提供技术支持，该分析标准的修订，将对金属铕及其化合物产品，尤其是高纯稀土的市场行为提供产品质量参照，同时对国内外该类产品的质量提供一个可靠的标准参照。项目的研究具有一定的经济和广泛的社会效益。

**六、采用国际标准和国外先进标准情况**

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**

本标准属于稀土金属及其氧化物中稀土杂质的化学分析方法标准，是对GB/T 18115.6-2006的修订。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**

无重大分歧意见。

**九、标准作为强制性或者推荐性国家（行业）标准的建议**

本标准是根据我国实际生产使用情况修订的，建议作为推荐性国家标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

GB/T 18115.6修订后增加了方法3电感耦合等离子体串联质谱法，建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为修订标准，修订版颁布标准实施后GB/T 18115.6-2006废止。

**十二、其它应予说明的事项**

无。

附录A： 精密度数据统计

**1　各个实验室测定数据的标准误差**

实验室反馈数据按检测项分类整理如下：

表A.1　氧化铕基体中氧化钇含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0091 | 11 | 0.055 | 11 | 0.82 | 11 | 0.57 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.026 | 11 | 0.30 | 11 | 1.70 | 11 | 2.82 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.16 | 11 | 1.06 | 11 | 2.09 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0031 | 11 | 0.027 | 11 | 0.68 | 11 | 1.81 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0093 | 11 | 0.12 | 11 | 1.45 | 11 | 3.01 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.023 | 11 | 0.33 | 11 | 1.74 | 11 | 1.84 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.014 | 11 | 0.11 | 11 | 2.21 | 11 | 3.26 | 11 |

表A.2　氧化铕基体中氧化镧含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0078 | 11 | 0.052 | 11 | 0.88 | 11 | 1.20 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.26 | 11 | 1.73 | 11 | 2.23 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.010 | 11 | 0.16 | 11 | 0.60 | 11 | 1.03 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0027 | 11 | 0.14 | 11 | 0.28 | 11 | 2.18 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.11 | 11 | 1.75 | 11 | 1.26 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.019 | 11 | 0.37 | 11 | 2.66 | 11 | 1.67 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.019 | 11 | 0.12 | 11 | 2.02 | 11 | 2.96 | 11 |

表A.3　氧化铕基体中氧化铈含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.014 | 11 | 0.092 | 11 | 0.93 | 11 | 1.21 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.016 | 11 | 0.28 | 11 | 2.24 | 11 | 3.62 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.015 | 11 | 0.090 | 11 | 0.98 | 11 | 1.59 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0028 | 11 | 0.20 | 11 | 1.36 | 11 | 0.37 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.13 | 11 | 1.63 | 11 | 2.38 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.015 | 11 | 0.37 | 11 | 2.09 | 11 | 1.90 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.022 | 11 | 0.20 | 11 | 2.04 | 11 | 3.19 | 11 |

表A.4　氧化铕基体中氧化镨含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0076 | 11 | 0.095 | 11 | 0.90 | 11 | 1.31 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.0074 | 11 | 0.28 | 11 | 2.00 | 11 | 4.50 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.15 | 11 | 1.34 | 11 | 1.37 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0023 | 11 | 0.10 | 11 | 1.22 | 11 | 1.50 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.17 | 11 | 1.40 | 11 | 2.49 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.017 | 11 | 0.37 | 11 | 1.75 | 11 | 2.13 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.021 | 11 | 0.17 | 11 | 1.97 | 11 | 2.68 | 11 |

表A.5　氧化铕基体中氧化钕含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0094 | 11 | 0.096 | 11 | 0.98 | 11 | 1.15 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.031 | 11 | 0.28 | 11 | 1.21 | 11 | 4.24 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.11 | 11 | 0.98 | 11 | 1.82 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0017 | 11 | 0.17 | 11 | 1.15 | 11 | 2.43 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0079 | 11 | 0.16 | 11 | 1.63 | 11 | 1.46 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.50 | 11 | 1.52 | 11 | 2.17 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.014 | 11 | 0.25 | 11 | 1.93 | 11 | 3.23 | 11 |

表A.6　氧化铕基体中氧化钐含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0065 | 11 | 0.073 | 11 | 1.09 | 11 | 1.35 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.016 | 11 | 0.24 | 11 | 1.54 | 11 | 3.08 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.014 | 11 | 0.14 | 11 | 0.83 | 11 | 1.71 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0026 | 11 | 0.14 | 11 | 1.69 | 11 | 2.84 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.15 | 11 | 1.32 | 11 | 1.72 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.019 | 11 | 0.45 | 11 | 1.00 | 11 | 1.12 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.021 | 11 | 0.20 | 11 | 2.19 | 11 | 3.29 | 11 |

表A.7　氧化铕基体中氧化钆含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0063 | 11 | 0.090 | 11 | 0.84 | 11 | 1.59 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.023 | 11 | 0.27 | 11 | 1.85 | 11 | 3.10 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.0061 | 11 | 0.12 | 11 | 1.24 | 11 | 1.32 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0023 | 11 | 0.022 | 11 | 2.04 | 11 | 1.29 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0098 | 11 | 0.10 | 11 | 1.16 | 11 | 2.12 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.026 | 11 | 0.43 | 11 | 1.23 | 11 | 1.86 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.017 | 11 | 0.11 | 11 | 1.60 | 11 | 1.15 | 11 |

表A.8　氧化铕基体中氧化铽含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | 0.0022 | 11 | 0.0053 | 11 | 0.088 | 11 | 0.69 | 11 | 1.44 | 11 |
| 2 | 0.0042 | 11 | 0.012 | 11 | 0.24 | 11 | 2.47 | 11 | 3.83 | 11 |
| 3 | 0.0036 | 11 | 0.012 | 11 | 0.13 | 11 | 0.95 | 11 | 1.39 | 11 |
| 4 | 0.0030 | 11 | 0.0028 | 11 | 0.019 | 11 | 1.26 | 11 | 2.00 | 11 |
| 5 | 0.0076 | 11 | 0.0075 | 11 | 0.073 | 11 | 1.68 | 11 | 1.57 | 11 |
| 6 | 0.013 | 11 | 0.016 | 11 | 0.42 | 11 | 1.67 | 11 | 1.84 | 11 |
| 7 | 0.0053 | 11 | 0.011 | 11 | 0.060 | 11 | 1.02 | 11 | 2.27 | 11 |

表A.9　氧化铕基体中氧化镝含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0086 | 11 | 0.070 | 11 | 0.76 | 11 | 1.57 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.024 | 11 | 0.23 | 11 | 2.43 | 11 | 3.70 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.093 | 11 | 0.97 | 11 | 1.05 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0030 | 11 | 0.018 | 11 | 1.22 | 11 | 1.20 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.14 | 11 | 1.13 | 11 | 1.66 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.016 | 11 | 0.23 | 11 | 1.81 | 11 | 1.90 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.016 | 11 | 0.17 | 11 | 1.19 | 11 | 1.82 | 11 |

表A.10　氧化铕基体中氧化钬含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0068 | 11 | 0.046 | 11 | 1.00 | 11 | 1.68 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.012 | 11 | 0.21 | 11 | 2.60 | 11 | 3.99 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.014 | 11 | 0.10 | 11 | 1.22 | 11 | 1.99 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0026 | 11 | 0.018 | 11 | 1.38 | 11 | 1.84 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.012 | 11 | 0.11 | 11 | 1.58 | 11 | 1.55 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.18 | 11 | 2.31 | 11 | 2.13 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.085 | 11 | 0.96 | 11 | 2.10 | 11 |

表A.11　氧化铕基体中氧化铒含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0073 | 11 | 0.067 | 11 | 0.82 | 11 | 1.32 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.019 | 11 | 0.28 | 11 | 1.93 | 11 | 2.93 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.012 | 11 | 0.12 | 11 | 1.05 | 11 | 1.29 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0028 | 11 | 0.027 | 11 | 1.75 | 11 | 3.27 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0087 | 11 | 0.091 | 11 | 1.60 | 11 | 1.80 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.013 | 11 | 0.13 | 11 | 1.63 | 11 | 1.95 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.023 | 11 | 0.22 | 11 | 1.09 | 11 | 2.47 | 11 |

表A.12　氧化铕基体中氧化铥含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0053 | 11 | 0.10 | 11 | 1.99 | 11 | 5.11 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.0096 | 11 | 0.10 | 11 | 1.40 | 11 | 1.53 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.016 | 11 | 0.12 | 11 | 0.88 | 11 | 1.46 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0027 | 11 | 0.074 | 11 | 2.21 | 11 | 4.87 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0064 | 11 | 0.15 | 11 | 1.24 | 11 | 1.87 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.0060 | 11 | 0.37 | 11 | 1.27 | 11 | 2.39 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.021 | 11 | 0.19 | 11 | 1.23 | 11 | 2.24 | 11 |

表A.13　　氧化铕基体中氧化镱含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0044 | 11 | 0.090 | 11 | 1.85 | 11 | 1.34 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.017 | 11 | 0.19 | 11 | 2.44 | 11 | 2.93 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.0097 | 11 | 0.072 | 11 | 0.94 | 11 | 1.88 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0027 | 11 | 0.016 | 11 | 1.75 | 11 | 2.56 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0095 | 11 | 0.13 | 11 | 1.40 | 11 | 1.61 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.024 | 11 | 0.22 | 11 | 2.00 | 11 | 2.38 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.015 | 11 | 0.15 | 11 | 1.46 | 11 | 1.47 | 11 |

表A.14　氧化铕基体中氧化镥含量的标准差(10-6)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水 平j | | | | | | | | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 1 | / | 11 | 0.0036 | 11 | 0.067 | 11 | 1.24 | 11 | 1.73 | 11 |
| 2 | / | 11 | 0.0082 | 11 | 0.27 | 11 | 3.08 | 11 | 2.65 | 11 |
| 3 | / | 11 | 0.011 | 11 | 0.079 | 11 | 1.12 | 11 | 1.95 | 11 |
| 4 | / | 11 | 0.0032 | 11 | 0.020 | 11 | 2.33 | 11 | 1.96 | 11 |
| 5 | / | 11 | 0.0099 | 11 | 0.13 | 11 | 1.68 | 11 | 2.00 | 11 |
| 6 | / | 11 | 0.015 | 11 | 0.27 | 11 | 2.12 | 11 | 2.73 | 11 |
| 7 | / | 11 | 0.0085 | 11 | 0.085 | 11 | 2.52 | 11 | 2.38 | 11 |

**2　重复性和再现性的计算**

根据GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度-第2部分-确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法，先用柯克伦（Cochran）检验每组数据的离群性，然后用格拉布斯（Grubbs）检验每组数据内的离群性。

柯克伦（Cochran）检验：



格拉布斯（Grubbs）检验：



然后对剩余数据计算：













 



样品1#、2#、3#、4#、5#的各个稀土元素的数据检验、重复性Sr和再现性SR计算值见表A.15-A.30。

表A.15　氧化铕基体中氧化钇含量的mj,Srj和SRj值((10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.55 | 0.016 | 0.031 |
| 3 | 7 | 9.94 | 0.190 | 0.437 |
| 4 | 7 | 129.4 | 1.472 | 2.097 |
| 5 | 7 | 213.9 | 2.360 | 9.950 |

表A.16　氧化铕基体中氧化镧含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.55 | 0.013 | 0.024 |
| 3 | 7 | 10.2 | 0.199 | 0.462 |
| 4 | 7 | 126.6 | 1.623 | 4.623 |
| 5 | 7 | 203.1 | 1.904 | 6.346 |

表A.17　氧化铕基体中氧化铈含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.60 | 0.015 | 0.059 |
| 3 | 7 | 10.3 | 0.216 | 0.541 |
| 4 | 7 | 126.1 | 1.685 | 3.613 |
| 5 | 7 | 201.7 | 2.289 | 5.111 |

表A.18　氧化铕基体中氧化镨含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.54 | 0.012 | 0.018 |
| 3 | 7 | 10.5 | 0.212 | 0.353 |
| 4 | 7 | 126.9 | 1.558 | 4.021 |
| 5 | 7 | 204.4 | 2.508 | 4.516 |

表A.19　氧化铕基体中氧化钕含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.57 | 0.015 | 0.046 |
| 3 | 7 | 10.7 | 0.257 | 0.520 |
| 4 | 7 | 127.4 | 1.383 | 2.786 |
| 5 | 7 | 203.0 | 2.558 | 5.543 |

表A.20　氧化铕基体中氧化钐含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.59 | 0.014 | 0.027 |
| 3 | 7 | 10.7 | 0.228 | 0.488 |
| 4 | 7 | 126.6 | 1.447 | 2.370 |
| 5 | 7 | 202.0 | 2.309 | 4.791 |

表A.21　氧化铕基体中氧化钆含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.54 | 0.015 | 0.030 |
| 3 | 7 | 10.1 | 0.208 | 0.497 |
| 4 | 7 | 125.5 | 1.476 | 4.793 |
| 5 | 7 | 203.1 | 1.883 | 6.582 |

表A.22　氧化铕基体中氧化铽含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | 0.22 | 0.0065 | 0.023 |
| 2 | 7 | 0.73 | 0.010 | 0.012 |
| 3 | 7 | 10.3 | 0.197 | 0.488 |
| 4 | 7 | 127.7 | 1.499 | 2.650 |
| 5 | 7 | 207.8 | 2.193 | 5.272 |

表A.23　氧化铕基体中氧化镝含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.53 | 0.015 | 0.022 |
| 3 | 7 | 9.82 | 0.155 | 0.355 |
| 4 | 7 | 124.5 | 1.458 | 2.724 |
| 5 | 7 | 207.0 | 2.013 | 5.830 |

表A.24　氧化铕基体中氧化钬含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.52 | 0.011 | 0.020 |
| 3 | 7 | 9.72 | 0.124 | 0.265 |
| 4 | 7 | 126.6 | 1.687 | 2.542 |
| 5 | 7 | 207.4 | 2.313 | 5.130 |

表A.25　氧化铕基体中氧化铒含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.58 | 0.014 | 0.038 |
| 3 | 7 | 9.89 | 0.157 | 0.292 |
| 4 | 7 | 127.0 | 1.462 | 2.059 |
| 5 | 7 | 208.4 | 2.262 | 5.579 |

表A.26　氧化铕基体中氧化铥含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.55 | 0.011 | 0.024 |
| 3 | 7 | 10.2 | 0.183 | 0.270 |
| 4 | 7 | 126.7 | 1.523 | 2.874 |
| 5 | 7 | 191.2 | 3.130 | 12.442 |

表A.27　氧化铕基体中氧化镱含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.56 | 0.014 | 0.024 |
| 3 | 7 | 9.80 | 0.140 | 0.346 |
| 4 | 7 | 125.4 | 1.749 | 2.761 |
| 5 | 7 | 204.6 | 2.101 | 4.658 |

表A.28　氧化铕基体中氧化镥含量的mj,Srj和SRj值(10-6)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj | mj | Srj | SRj |
| 1 | 7 | / | / | / |
| 2 | 7 | 0.51 | 0.0093 | 0.024 |
| 3 | 7 | 9.86 | 0.162 | 0.306 |
| 4 | 7 | 126.2 | 2.117 | 3.514 |
| 5 | 7 | 205.1 | 2.228 | 4.258 |

表A.29　重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数  % | 重复性限（*r*）  % | 被测元素 | 质量分数  % | 重复性限（*r*）  % |
| 氧化镧 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.012 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化铈 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00097 | 0.00003 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化钕 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.019 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.020 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00005 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00007 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00005 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.021 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 注：重复性限(R)为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | | | | | |

表A.30　再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数  % | 再现性限（*r*）  % | 被测元素 | 质量分数  % | 再现性限（*r*）  % |
| 氧化镧 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00010 |
| 0.013 | 0.001 | 0.012 | 0.001 |
| 0.020 | 0.002 | 0.021 | 0.002 |
| 氧化铈 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00097 | 0.00007 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.002 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00008 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.002 |
| 氧化钕 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.002 | 0.019 | 0.003 |
| 氧化钐 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00010 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.020 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00009 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.002 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00007 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00012 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.021 | 0.001 | 0.021 | 0.003 |
| 注：再现性限(R)为2.8×SR，SR为再现性标准差。 | | | | | |