稀土行业标准《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定

惰性气体熔融-热导或红外法》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2021年6月，根据《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》（稀土标委[2021]24号）文件，稀土行业标准XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》制订计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由包头稀土研究院负责起草，周期为12个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

本文件由包头稀土研究院、包头天和磁材科技股份有限公司、宁波韵升股份有限公司磁性材料检测中心、虔东稀土集团股份有限公司赣州艾科锐检测技术有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、内蒙古包钢稀土磁性材料有限责任公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、钢研纳克检测技术有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司共九家单位共同编制。

包头稀土研究院是本项目负责起草单位，其成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域的应用、稀土提升传统产业的技术水平、稀土分析检测、稀土情报信息为研究重点的多专业、多学科的综合性研发机构。包头稀土研究院在标准制定过程中，负责提出标准制定的试验方案、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。

包头天和磁材科技股份有限公司是本项目的一验单位。其创立于2008年，是专业研发、生产和销售高性能稀土永磁材料的重点高新技术企业、科技创新型企业。其主营稀土永磁钕铁硼（NdFeB）和钐钴（SmCo），

其万吨生产基地，坐落于世界稀土之都包头，拥有从稀土原料供应-毛坯生产-完成品加工-表面处理的稀土永磁生产全产业链。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

宁波韵升股份有限公司自1995年以来专业从事稀土永磁材料的研发、制造和销售，是国家高新技术企业。公司在宁波、包头、北京及青岛建有4个坯料生产基地，拥有达到国际一流水平的磁钢坯料生产、机械加工及表面处理生产线，具有年产坯料10000吨的生产能力，是全球最大的稀土永磁材料制造商之一。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

虔东稀土集团股份有限公司赣州艾科锐检测技术有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、内蒙古包钢稀土磁性材料有限责任公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、钢研纳克检测技术有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司是本项目的二验单位。上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

在上述起草及验证单位的共同努力下，XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》必将顺利、高质量的完成。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 吴文琪 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 王素梅、常诚 | 协助完成方法起草，协助完成精密度实验数据 |
| 李海霞、李玲玲、徐莉莉 | 作为一验，对标准方法条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 李贝、王安丽、何骏元、王金凤、张久磊、库劲峰、贾玉君、马慧泽、王学华 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

（三）研制背景

1、 项目的必要性简述

钕铁硼合金主要成分为铁、硼、钕、镨等元素，可以在一定的空间内产生恒定磁场，由于其超高的矫顽力和磁能积，使得钕铁硼永磁材料在多种领域，特别是现代高科技领域，如信息技术、汽车、核磁共振、风力发电和电极等方面获得了广泛应用。经研究表明，钕铁硼合金中氢含量对烧结钕铁硼的磁性能及耐腐蚀有影响。氢含量直接影响钕铁硼成型性及烧结工艺。氢碎钕铁硼永磁粉（GB/T 34494-2017）产品标准中对氢的含量有明确的规定。因为钕铁硼合金的物理、化学性质及制备工艺与钢铁、铝合金等材料均不相同，尚无完全适用的标准分析方法。因此，制定适合钕铁硼合金中氢含量的测定方法非常必要。

《钕铁硼合金化学分析方法》（XB/T 617-2014）是专门针对钕铁硼合金产品制定的行业标准，该系列分析标准达到了国际先进水平，是保障钕铁硼产品生产、研究和国际贸易的重要检测依据。目前，该系列标准中不包括氢含量的测定方法，为完善标准体系，建议将本标准纳入《钕铁硼合金化学分析方法》，即制定《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》。该标准将是《钕铁硼合金化学分析方法》的重要补充，对钕铁硼生产的过程控制、产品质量提升有重要意义。

2、 项目的可行性简述

惰性气体熔融-热导法和红外法是测定金属材料中氢含量的两种常用方法，在钢铁和有色金属行业已有广泛的应用，目前，钢铁和有色金属等行业测定金属中氢的现行标准多采用包括：《钢铁 氢含量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》GB∕T 223.82-2018、《金属铬 氧、氮、氢含量的测定 惰性气体熔融红外吸收法和热导法》G B∕T 4702.17-2016、《锆及锆合金化学分析方法 第21部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法∕热导法》GB∕T 13747.21-2017、《钼化学分析方法 第25部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法热导法》GB/T 4325.25-2013、《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氢量的测定》GB/T 4698.15-2011等，但尚无针对钕铁硼合金或稀土材料的分析方法。

因为钕铁硼合金的物理、化学性质及制备工艺与钢铁、铝合金等材料均不相同，尚无完全适用的标准分析方法。本方法拟采用惰性气体熔融-热导法或红外法测定钕铁硼合金中氢的含量，分析样品在惰性气流存在下于石墨坩埚中加热熔融，实现样品的完全分解，反应所生成的混合气体被载气带入热导检测器或红外检测器，根据热导率或红外吸收强度的变化，计算出氢的含量，该方法具有分析速度快、灵敏度高、精密度好等特点。

（三）主要工作过程

1、预研阶段

包头稀土研究院在总结对日常钕铁硼合金检测经验的基础上，针对不同种类和形态钕铁硼合金中氢含量测定时助融剂的选择、仪器功率、样品量和助融剂量等测定条件查阅了大量的文献，利用现有的钕铁硼合金产品进行条件试验摸索，初步形成试验方法，提交立项申请。

2、立项阶段

全国稀土标准化技术委员会于2021年6月在浙江省杭州市召开了“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会”，会议上对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为包头稀土研究院，包头天和磁材科技股份有限公司、宁波韵升股份有限公司等9家单位参与起草。会议确定了项目的时间进度安排，2022年8月底前召开审定会。

3、起草阶段

包头稀土研究院接受任务后，立即成立了XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》研发小组，认真总结了前期的工作经验，通过各种条件完善实验报告， 2021年11月15日，包头稀土研究院完成公共样品的精密度、加标回收等试验，完成实验数据整理，编写了XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》和征求意见稿Ⅰ，并将其连同统一样品邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

2022年1月15日，一验证单位完成验证实验，并将验证报告返回至起草单位。

2022年3月15日，在一验单位验证无疑议后，二验单位完成公共样品精密度实验，提出精密度数据，并返回至起草单位。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2022年3月底，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。

除文字上的修改，在验证过程中各验证单位提出意见如下：

1. 宁波韵升股份有限公司提出研究报告 “2.2.1高纯载气”纯度会影响仪器系统空白，建议使用纯度为99.999%以上的高纯氩气。
2. 宁波韵升股份有限公司提出研究报告“2.2.4分子筛” 不是所有的氧氢测试仪器都使用分子筛，不建议在标准中体现。
3. 宁波韵升股份有限公司提出研究报告“2.2.5 Schutze试剂或线性氧化铜”，建议修改为线状氧化铜。
4. 宁波韵升股份有限公司提出研究报告“2.2.7 镍囊”，不建议标准要求用带盖的镍囊，使用同样重量的镍囊也可以。
5. 宁波韵升股份有限公司提出研究报告“2.5.4 标样校正”，不建议直接描述使用标样值高于待测试验氢含量的标样，因为在氢含量试验报告3.5标准加入试验（回收率）中，由于标样AR650的氢含量90μg/g，远远高于表6中第一个测量值32μg/g，造成回收率差的结果。重新选取AR650替代AR651做加标样品，回收率结果较好，回收率试验数据详见附件。
6. 虔东稀土集团股份有限公司赣州艾科锐检测技术有限公司提出建议扩大称取试料量范围，氢含量低时称样量增加到0.20g，氢含量较高时称样量可以减少到0.10g。
7. 福建省长汀金龙稀土有限公司提出建议类似于氢破粉这种粉状保存方式应分样真空包装保存在干燥的环境中，每次使用时一袋一袋的撕开后立即使用。
8. 福建省长汀金龙稀土有限公司提出因为钕铁硼的熔点在（1400~1500）摄氏度，ONH分析仪设备能够达到2000多度，所以测试的时候没有必要加入镍囊。

2022年4月初，包头稀土研究院在整理各验证单位试验数据时发现部分单位的氢量较低的个别数据与其他单位差大别较大，沟通协调后进行了补充试验。5月，经过数据汇总，按照柯克伦检验、格拉布斯检验，完成了精密度数据统计（见附件A）。

综合各验证单位反馈的意见，起草单位对征求意见稿及研究报告进行修改完善，形成了XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（预审稿）。

2022年5月25日，2022年稀土标准工作会议召开，方法标准组对《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导法或红外吸收法》预审稿逐条进行了讨论，提出了具体的修改意见，并形成如下会议纪要：

1. 试验报告条件实验补充高、中、低含量样品的标准加入回收实验；
2. 试验报告条件实验补充氢释放量的关系曲线研究实验；
3. 标准稿中补充“引言”部分；
4. 标准稿第4章试剂材料，斟酌仪器相关的耗材用列出否；
5. 标准稿明确4.7 标准物质/样品种类范围；
6. 标准稿删除6.3；
7. 标准稿7.4.2描述成“ ...结果应不超出标样不确定度范围”；
8. 标准稿删除7.4.3；
9. 标准稿7.5试样分析中测定取平均值的方式重新描述；
10. 数据汇总表中异常值数据验证单位沟通，查找原因，补充数据。

编制组认真研究了会议纪要，按专家要求完成了高、中、低含量样品的标准加入回收实验和氢释放量的关系曲线研究实验。并与数据汇总表中异常值数据验证单位沟通，数据异常主要原因：一是仪器性能差异较大，偶然因素造成个别值异常，没有多测几次直接报了；二是对于氢含量低的样品测量标准偏差较大。虽然补充了一些数据，但样品经过长期存放，多数氢值已经比原来要高。

编制组根据专家意见对《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（预审稿）作了修改，补充“引言”部分，按最新的行标样式编制了标准稿，形成《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（送审稿），通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开等形式对《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（送审稿）征询意见。

4、征求意见阶段

预审会后，根据会议要求完成补充试验部分并修改完善了标准稿，并于2022年7月通过邮件等方式向16家相关单位发送《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（征求意见稿），收到回函的单位数13家，回函并有建议或意见的单位数10家，详见《标准征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2022年8月形成了《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（送审稿）。

1. 审查阶段

全国稀土标准化技术委员会于2022年8月24日至8月26日在湖北武汉召开了第六次全国稀土标准工作会议，来自XX余家单位的XX名专家参加了会议，会上对包头稀土研究院牵头起草《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》进行了审定，与会代表对该标准的征求意见汇总、补充实验报告、编制说明、送审稿等材料进行了认真的讨论并对文件的格式等细节提出修改意见主要包括：XXXX等。

标准审定会上专家一致认为：本次制订工作实验数据充分，各验证单位认真参与标准的验证过程，征求意见广泛，经多次修改完善后标准文本内容详实，操作性强。未检测到钕铁硼合金中氢量测定的国际标准。专家一致认为《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》达到国际先进水平，同意修改后作为稀土行业标准报批。

会议应到委员共计XXX名，实际到会委员XXX名，另XXX人为委员委托代表参会，委员出席率达到XX%与会委员一致同意，该标准作为推荐性国家标准上报。

6、报批阶段

会议结束后，编制组根据审定会会议纪要对送审稿进行修改，对编制说明进行补充完善，形成《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》（报批稿）。稀土标委会秘书处经过审查后，于202X年X月上报该国家标准。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

（二）先进性：制订后的标准涵盖了不同种类和形态钕铁硼合金中氢量的测定，体现了检测技术的进步，适应钕铁硼产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国钕铁硼产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。制定的方法针对不同种类、不同含量的钕铁硼合金提供了一种统一的、准确的快速的氢量测定方法，更好的满足客户对检测时效的要求。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为制订标准，因此在标准的制订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1. 测定方法

本方法拟采用惰性气体熔融-热导法或红外法测定钕铁硼合金中氢的含量，分析样品在惰性气流存在下于石墨坩埚中加热熔融，实现样品的完全分解，反应所生成的混合气体被载气带入热导检测器或红外检测器，根据热导率或红外吸收强度的变化，计算出氢的含量。

2、适用范围

XB/T 617.8《钕铁硼合金化学分析方法 第8部分：氢量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法》适用于钕铁硼合金中氢量的测定。测定范围：0.0005%-0.20%

（二）主要试验和验证情况分析

1 方法原理

试料置于经脱气的石墨坩埚中，在惰性气氛下加热熔融。试料中氢以分子的形式释放并进入载气流中，经色谱柱与其他气体分离后，在热导池中检测；或氢分子随载气流通过热的氧化铜后转化为水，在特定的红外池中检测。根据热导率或红外吸收光谱强度信号变化，计算出氢含量。

2 条件实验

2.1助熔剂的选择

氧氮氢仪检测过程中，一开始试样需装入装样器中，石墨坩埚脱气后才通过滑动或旋转落入石墨坩埚中。因此像钢铁等需加工成块状以便进样。钕铁硼试样有烧结磁体、真空速凝薄带铸片或氢碎粉，试样状态为块状、片状、粒状或粉末状。为避免滑动或旋转过程中污染装样器，必须先装入一小容器（同时起到助熔剂的作用），容器通常为镍篮、镍囊或锡囊。镍篮不能存放粉末试样，因此选择镍囊或锡囊。

按钕铁硼中氧氮检测时的功率（布鲁克G8为55%），输入样重0.2g测量空白。得到0.17g左右的锡囊氢空白值为3-4μg/g，0.19g左右的镍囊桶氢空白值约0.01μg/g。锡囊的氢空白值与钕铁硼烧结块的氢量相当，不宜用作装样容器。因此选择镍囊作为钕铁硼中氢量测定时的装样容器兼助熔剂。

2.2分析条件的选择

钕铁硼中氢量的分析结果随仪器功率、称样量及助熔剂的量变化，为此通过正交试验设计来确定分析条件。选择三因素三水平正交试验进行，通过正交实验测定结果确定的分析测定条件为：功率中低、称样量0.1-0.2g、镍助熔剂0.2-0.3g。因此确定钕铁硼中氢量分析条件为功率中低（布鲁克G8 40%，电流750左右）、称样量（0.15±0.02）g、镍助熔剂0.3g（镍囊加盖）。

2.3空白和检测下限试验

氢的空白值为不加试样时坩埚和助熔剂中氢的测量值。输入称样量0.15g，打开脉冲炉，将石墨坩埚置于下电极，将带盖镍囊置于装样器内。下电极上升，石墨坩埚脱气，镍囊落下，加热熔融，仪器显示空白值，重复测定6次，得到空白结果为0.43、0.53、0.51、0.49、0.59、0.64μg/g 。标准偏差为0.07μg/g，以10倍空白值的标准偏差作为检测下限，则氢的检测下限为0.7μg/g 。

2.4 精密度实验

试验共选取钕铁硼试样有烧结磁体（1#粉状、2#块状）、真空速凝薄带铸片（3#粉状、4#片状）、氢碎粉（5#、6#），以及烧结块与铸片混合样（7#）、铸片与氢碎粉混合样（8#、9#）。

以钛合金标样AR650（H：90μg/g，石墨坩埚中放置0.52g的锡粒）校正氢工作曲线，称0.15g试样于镍囊中，分别测定统一样1#、2#、3#、4#、7#；以钛合金标样AR649（H：212μg/g，石墨坩埚中放置0.52g的锡粒）校正氢工作曲线，称0.10g（布鲁克G8 0.15g时超出上限）试样于镍囊中，分别测定统一样5#、6#、8#、9#。

结果表明，试样氢含量5.68-1564μg/g ，氢含量越低，相对标准偏差RSD越大，除了2#（块状）、4#（片状）由于氢量低且样品均匀性的原因RSD较大外，其它试样RSD均小于5%。可见，本试验氢检测方法精密度较好。

2.5 标准加入回收实验

将钛合金标样AR651（氢值W1：29μg/g）或AR650（氢值W1：90μg/g）剪成大小不同的块，将镍囊放入天平后清零，称取标样，记录标样重M1，然后将试样（1#,氢值W2：97.12μg/g）加入镍囊中至总样重M约0.15g左右，上机测量（石墨坩埚中放置0.52g的锡粒）得到总氢值WM。回收率R由下式得到：

。

结果表明，钕铁硼中氢的加标回收率均在93-112%之间，说明本试验氢检测方法对于钕铁硼试样和钛合金标样没有明显基体差异，具有较好的准确性。

3 结论

通过正交试验设计确定仪器功率、称样量及助熔剂等分析条件。经过空白试验、定值试验以及标准加入试验，验证方法精密度和准确度，证明本试验方法能够满足钕铁硼中氢的检测要求。

（三）修订的技术内容及依据

钕铁硼合金中氢量的测定惰性气体熔融-热导或红外法重复性限、再现性限的确定建立在9家试验室9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、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

本标准属于钕铁硼合金的化学分析方法标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

六、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

七、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。

八、贯彻国家标准的要求及措施建议

建议该标准为推荐性行业标准。

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。

九、其它应予说明的事项

无

**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 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| 包头稀土研究研究 | 0.01013 | 0.000472 | 0.00266 | 0.000828 | 0.157 | 0.136 | 0.00337 | 0.0450 | 0.0743 |
| 0.00939 | 0.000530 | 0.00255 | 0.000852 | 0.158 | 0.140 | 0.00343 | 0.0462 | 0.0710 |
| 0.00988 | 0.000508 | 0.00244 | 0.000732 | 0.157 | 0.137 | 0.00312 | 0.0425 | 0.0755 |
| 0.00953 | 0.000632 | 0.00250 | 0.000751 | 0.155 | 0.139 | 0.00324 | 0.0450 | 0.0725 |
| 0.00971 | 0.000620 | 0.00269 | 0.000792 | 0.155 | 0.138 | 0.00323 | 0.0432 | 0.0707 |
| 0.00964 | 0.000646 | 0.00238 | 0.000823 | 0.157 | 0.138 | 0.00331 | 0.0436 | 0.0705 |
| 宁波韵升股份有限公司 | 0.01066 | 0.000534 | 0.00246 | 0.000572 | 0.156 | 0.134 | 0.00609 | 0.0424 | 0.0763 |
| 0.01063 | 0.000434 | 0.00224 | 0.000645 | 0.152 | 0.135 | 0.00605 | 0.0439 | 0.0780 |
| 0.01032 | 0.000469 | 0.00234 | 0.000702 | 0.155 | 0.136 | 0.00643 | 0.0413 | 0.0727 |
| 0.01026 | 0.000592 | 0.00243 | 0.000796 | 0.154 | 0.138 | 0.00640 | 0.0437 | 0.0736 |
| 0.01062 | 0.000467 | 0.00228 | 0.000655 | 0.153 | 0.134 | 0.00636 | 0.0427 | 0.0742 |
| 0.01097 | 0.000486 | 0.00236 | 0.000693 | 0.156 | 0.136 | 0.00592 | 0.0438 | 0.0759 |
| 包头天和磁材科技股份有限公司 | 0.01300 | 0.000972 | 0.00244 | 0.000986\*\* | 0.155 | 0.138 | 0.00407 | 0.0432 | 0.0758 |
| 0.01210 | 0.001050 | 0.00278 | 0.000765 | 0.158 | 0.134 | 0.00413 | 0.0410 | 0.0762 |
| 0.01250 | 0.000818 | 0.00284 | 0.000511\*\* | 0.158 | 0.136 | 0.00412 | 0.0435 | 0.0755 |
| 0.01260 | 0.000832 | 0.00262 | 0.000813 | 0.158 | 0.131 | 0.00424 | 0.0425 | 0.0746 |
| 0.01240 | 0.001020 | 0.00242 | 0.000540 | 0.157 | 0.135 | 0.00423 | 0.0431 | 0.0752 |
| 0.01250 | 0.000946 | 0.00246 | 0.000756 | 0.156 | 0.136 | 0.00401 | 0.0442 | 0.0767 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.00954 | 0.000635 | 0.00291 | 0.001000 | 0.155 | 0.138 | 0.00305 | 0.0453 | 0.0702 |
| 0.00914 | 0.000692 | 0.00279 | 0.000966 | 0.158 | 0.139 | 0.00337 | 0.0434 | 0.0683 |
| 0.00931 | 0.000616 | 0.00280 | 0.001000 | 0.157 | 0.135 | 0.00304 | 0.0472 | 0.0687 |
| 0.00961 | 0.000597 | 0.00289 | 0.000807 | 0.157 | 0.135 | 0.00328 | 0.0444 | 0.0686 |
| 0.00948 | 0.000653 | 0.00268 | 0.001060 | 0.159 | 0.140 | 0.00315 | 0.0461 | 0.0695 |
| 0.00937 | 0.000650 | 0.00297 | 0.000943 | 0.157 | 0.140 | 0.00334 | 0.0474 | 0.0705 |
| 四川江铜稀土有限责任公司 | 0.00963 | 0.000796 | 0.00244 | 0.000768 | 0.153 | 0.138 | 0.00491 | 0.0465 | 0.0699 |
| 0.01001 | 0.000854 | 0.00259 | 0.000729 | 0.151 | 0.134 | 0.00540 | 0.0472 | 0.0687 |
| 0.00946 | 0.000725 | 0.00241 | 0.000704 | 0.157 | 0.133 | 0.00517 | 0.0461 | 0.0708 |
| 0.00974 | 0.000805 | 0.00247 | 0.000810 | 0.150 | 0.139 | 0.00481 | 0.0439 | 0.0710 |
| 0.00957 | 0.000736 | 0.00261 | 0.000816 | 0.155 | 0.136 | 0.00482 | 0.0453 | 0.0659 |
| 0.00996 | 0.000693 | 0.00263 | 0.000765 | 0.158 | 0.137 | 0.00501 | 0.0468 | 0.0722 |
| 福建长汀金龙稀土有限公司 | 0.00980 | 0.000951 | 0.00223 | 0.000803 | 0.152 | 0.136 | 0.00582 | 0.0491 | 0.0660 |
| 0.00991 | 0.001283\*\* | 0.00235 | 0.000703 | 0.147 | 0.144\*\* | 0.00575 | 0.0448 | 0.0714\* |
| 0.00973 | 0.000894 | 0.00246 | 0.000798 | 0.155\*\* | 0.141 | 0.00617 | 0.0462 | 0.0648 |
| 0.00962 | 0.001053 | 0.00248 | 0.000792 | 0.145 | 0.131 | 0.00639 | 0.0510\* | 0.0625 |
| 0.00874 | 0.000888 | 0.00222 | 0.000624 | 0.144 | 0.133 | 0.00622 | 0.0461 | 0.0616 |
| 0.00964 | 0.001074 | 0.00236 | 0.000720 | 0.150 | 0.136 | 0.00642 | 0.0494 | 0.0715\*\* |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 0.01049 | 0.000602 | 0.00270 | 0.000862 | 0.159 | 0.137 | 0.00352 | 0.0440 | 0.0711 |
| 0.01052 | 0.000675 | 0.00244 | 0.000837 | 0.158 | 0.141 | 0.00376 | 0.0412 | 0.0703 |
| 0.01068 | 0.000708 | 0.00240 | 0.000714 | 0.157 | 0.137 | 0.00356 | 0.0448 | 0.0736 |
| 0.01010 | 0.000576 | 0.00240 | 0.000769 | 0.158 | 0.140 | 0.00348 | 0.0435 | 0.0719 |
| 0.01029 | 0.000655 | 0.00269 | 0.000842 | 0.154 | 0.142 | 0.00368 | 0.0442 | 0.0701 |
| 0.00993 | 0.000688 | 0.00258 | 0.000878 | 0.156 | 0.143 | 0.00360 | 0.0428 | 0.0739 |
| 包钢稀土磁材 | 0.01398 | 0.000889 | 0.00316 | 0.001268 | 0.162 | 0.142 | 0.00691\*\* | 0.0451 | 0.0674 |
| 0.01374 | 0.001028 | 0.00318 | 0.001135 | 0.162 | 0.145 | 0.00833\*\* | 0.0462 | 0.0713 |
| 0.01404 | 0.001052 | 0.00321 | 0.001231 | 0.161 | 0.142 | 0.00724\* | 0.0463 | 0.0730 |
| 0.01383 | 0.000987 | 0.00321 | 0.001231 | 0.162 | 0.144 | 0.00752 | 0.0454 | 0.0735 |
| 0.01387 | 0.000894 | 0.00321 | 0.001231 | 0.164 | 0.144 | 0.00806 | 0.0460 | 0.0740 |

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 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.00971 | 0.000568 | 0.00254 | 0.000796 | 0.157 | 0.138 | 0.00328 | 0.0443 | 0.0724 |
| 宁波韵升股份有限公司 | 0.01058 | 0.000497 | 0.00235 | 0.000677 | 0.154 | 0.136 | 0.00621 | 0.0430 | 0.0751 |
| 包头天和磁材科技股份有限公司 | 0.01252 | 0.000940 | 0.00259 | 0.000719 | 0.157 | 0.135 | 0.00413 | 0.0429 | 0.0757 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.00941 | 0.000641 | 0.00284 | 0.000963 | 0.157 | 0.138 | 0.00321 | 0.0456 | 0.0693 |
| 四川江铜稀土有限责任公司 | 0.00973 | 0.000768 | 0.00253 | 0.000765 | 0.154 | 0.136 | 0.00502 | 0.0460 | 0.0698 |
| 福建长汀金龙稀土有限公司 | 0.00957 | 0.000972 | 0.00235 | 0.000740 | 0.148 | 0.135 | 0.00613 | 0.0478 | 0.0653 |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 0.01034 | 0.000651 | 0.00254 | 0.000817 | 0.157 | 0.140 | 0.00360 | 0.0434 | 0.0718 |
| 包钢稀土磁材 | 0.01386 | 0.000968 | 0.00320 | 0.001221 | 0.163 | 0.143 | 0.00767 | 0.0458 | 0.0719 |

表A.3 各单元的标准偏差

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 2.62653E-04 | 7.36804E-05 | 1.21765E-04 | 4.69581E-05 | 1.22474E-03 | 1.41421E-03 | 1.10574E-04 | 1.37949E-03 | 2.08271E-03 |
| 宁波韵升股份有限公司 | 2.57889E-04 | 5.68648E-05 | 8.44788E-05 | 7.42628E-05 | 1.63299E-03 | 1.51658E-03 | 2.14981E-04 | 1.02697E-03 | 1.96511E-03 |
| 包头天和磁材科技股份有限公司 | 2.92689E-04 | 9.60285E-05 | 1.83157E-04 | 1.21602E-04 | 1.26491E-03 | 2.36643E-03 | 8.95917E-05 | 1.09072E-03 | 7.42069E-04 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 1.71046E-04 | 3.29287E-05 | 1.03923E-04 | 8.58968E-05 | 1.32916E-03 | 2.31661E-03 | 1.45155E-04 | 1.57565E-03 | 9.09945E-04 |
| 四川江铜稀土有限责任公司 | 2.19036E-04 | 6.00780E-05 | 9.58645E-05 | 4.39348E-05 | 3.22490E-03 | 2.31661E-03 | 2.29434E-04 | 1.20277E-03 | 2.21878E-03 |
| 福建长汀金龙稀土有限公司 | 4.21979E-04 | 8.73871E-05 | 1.09909E-04 | 7.10802E-05 | 3.36155E-03 | 3.78153E-03 | 2.83508E-04 | 2.40555E-03 | 3.85590E-03 |
| 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 2.82330E-04 | 5.14497E-05 | 1.40535E-04 | 6.27439E-05 | 1.78885E-03 | 2.52982E-03 | 1.04307E-04 | 1.27815E-03 | 1.63024E-03 |
| 包钢稀土磁材 | 1.37502E-04 | 6.76422E-05 | 2.16025E-05 | 4.47322E-05 | 1.22474E-03 | 1.32916E-03 | 3.61421E-04 | 4.84768E-04 | 2.40617E-03 |

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 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| Smax实验室 | 6 | 3 | 3 | 3 | 6 | 6 | 8 | 6 | 6 |
| Smax值 | 4.21979E-04 | 9.60285E-05 | 1.83157E-04 | 1.21602E-04 | 3.36155E-03 | 3.78153E-03 | 3.61421E-04 | 2.40555E-03 | 3.85590E-03 |
| ∑S2 | 5.75077E-07 | 3.74366E-08 | 1.07797E-07 | 4.28057E-08 | 3.39333E-05 | 4.31000E-05 | 3.62062E-07 | 1.57320E-05 | 3.78163E-05 |
| C | 0.3096 | 0.2463 | 0.3112 | 0.3454 | 0.3330 | 0.3318 | 0.3608 | 0.3678 | 0.3932 |
| 离群值（Y/N） | N | 实验室6的0.001283 | N | 实验室3的0.000986  0.000511 | 实验室6的0.155 | 实验室6的0.144 | 实验室8的0.00691  0.00833 | N | 实验室6的  0.0715 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | 实验室8的0.00724 | 实验室6的  0.0510 | 实验室6的  0.0714 |
| C临界 | 实验室数p=8，n=6时，科克伦检验5%临界值为0.3594，1%临界值为0.4227。 | | | | | | | | |

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 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.0107 | 0.000750 | 0.00262 | 0.000837 | 0.156 | 0.138 | 0.00491 | 0.0448 | 0.0714 |
| 均值的标准差 | 1.61543E-03 | 1.89720E-04 | 2.80211E-04 | 1.77105E-04 | 4.18753E-03 | 2.80351E-03 | 1.63262E-03 | 1.72687E-03 | 3.34502E-03 |
| 最大均值 | 0.01386 | 0.000972 | 0.00320 | 0.001221 | 0.163 | 0.143 | 0.00767 | 0.0478 | 0.0757 |
| 最小均值 | 0.00941 | 0.000497 | 0.00235 | 0.000677 | 0.148 | 0.135 | 0.00321 | 0.0429 | 0.0653 |
| Gmax | 1.946 | 1.168 | 2.072 | 2.168 | 1.609 | 1.974 | 1.692 | 1.699 | 1.274 |
| Gmin | 0.808 | 1.336 | 0.949 | 0.904 | 1.949 | 0.939 | 1.042 | 1.110 | 1.837 |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.387；上5%点时为2.215。 | | | | | | | | |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| 总平均值 | 0.0107 | 0.000750 | 0.00262 | 0.000843 | 0.156 | 0.138 | 0.00480 | 0.0449 | 0.0716 |
| T1 | 5.14250E-01 | 3.50500E-02 | 1.25570E-01 | 3.87520E-02 | 7.32900E+00 | 6.47100E+00 | 2.20140E-01 | 2.15200E+00 | 3.36220E+00 |
| T2 | 5.51608E-03 | 2.64375E-05 | 3.29491E-04 | 3.26899E-05 | 1.14379E+00 | 8.92475E-01 | 1.05984E-03 | 9.67685E-02 | 2.40948E-01 |
| T3 | 48 | 47 | 48 | 46 | 47 | 47 | 46 | 48 | 47 |
| T4 | 288 | 277 | 288 | 268 | 277 | 277 | 268 | 288 | 277 |
| T5 | 2.87538E-06 | 1.79546E-07 | 5.38983E-07 | 1.84455E-07 | 1.58367E-04 | 2.01200E-04 | 1.54906E-06 | 7.86600E-05 | 1.74214E-04 |
| P | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Sr2 | 7.18846E-08 | 4.60375E-09 | 1.34746E-08 | 4.85407E-09 | 4.06068E-06 | 5.15897E-06 | 4.07647E-08 | 1.96650E-06 | 4.46702E-06 |
| SL2 | 1.46219E-07 | 6.49346E-09 | 2.14411E-08 | 2.45005E-10 | 2.20740E-05 | 3.66508E-05 | 1.50376E-07 | 6.50908E-06 | 9.68559E-06 |
| SR2 | 2.18104E-07 | 1.10972E-08 | 3.49157E-08 | 5.09908E-09 | 2.61347E-05 | 4.18097E-05 | 1.91140E-07 | 8.47558E-06 | 1.41526E-05 |
| Sr | 1.07135E-02 | 7.45745E-04 | 2.61604E-03 | 8.42435E-04 | 1.55936E-01 | 1.37681E-01 | 4.78565E-03 | 4.48333E-02 | 7.15362E-02 |
| SR | 0.000268 | 0.000068 | 0.000116 | 0.000070 | 0.002015 | 0.002271 | 0.000202 | 0.001402 | 0.002114 |
| r | 0.000467 | 0.000105 | 0.000187 | 0.000071 | 0.005112 | 0.006466 | 0.000437 | 0.002911 | 0.003762 |
| R | 0.000751 | 0.000190 | 0.000325 | 0.000195 | 0.005642 | 0.006360 | 0.000565 | 0.003926 | 0.005918 |