稀土精矿化学分析方法

第9部分：五氧化二磷量的测定

编制说明

包头稀土研究院

2024年11月

《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定》

编制说明（审定）

一 工作简况

1 任务来源

根据2024年2月4日全国稀土标准化技术委员会下发《关于印发<稀土复合钇锆陶瓷粉>等24项国家、行业标准计划任务落实会议纪要的通知》要求（稀土标委[2024]6号），国家标准《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定》修订工作由全国稀土标准化技术委员会归口（项目计划编号：20231308-T-469），包头稀土研究院负责推进，项目周期16个月。基于项目论证期间专家建议及生产、科研情况调研需求，本次修订增加了“方法2电感耦合等离子体发射光谱法”。

2 项目编制组简况

2.1 编制组成员单位

编制组由包头稀土研究院、国标（北京）检验认证有限公司、江西金世纪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、包头稀土新材料技术研发中心、包头华美稀土高科技有限公司、四川省冕宁县方兴稀土有限公司7家单位组成。

2.2 成员单位基本情况

包头稀土研究院成立于1963年，曾直属原冶金工业部，1992年并入包钢（集团）公司。

作为全国最大的综合性稀土研发机构，包头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应用、稀土传统产业技术水平提升、稀土分析检测、稀土情报信息等为研究重点。多年来，包头稀土研究院理化检测中心承担参与60%以上国家稀土产品标准、国家稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作。中心拥有一支高水平的检测团队和一批国际先进的检测设备，是行业内知名稀土检测机构，配有电感耦合等离子质谱仪、电感耦合等离子光谱仪、辉光放电质谱仪、原子吸收光谱仪、X荧光光谱仪、原子荧光光谱仪、透射电子显微镜、场发射扫描电子显微镜、粒度仪等大型设备，检测范围覆盖材料、物理、化学等领域。

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之一。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。

江西金世纪新材料股份有限公司是一家从事稀土分离研究和生产经营的国家高新技术企业，位于南昌经济技术开发区，占地面积175亩，2000年由原江西省稀土研究所改制设立。稀土研究所从上世纪六十年代在公司现址一直从事稀土分离研究，是国内最早从事稀土研究的单位。公司有雄厚的技术力量，是江西省稀土材料工程技术中心的挂靠单位。现有在编人员127人，其中研发技术人员42人，具有高级职称6人，教授级高工1人。先后完成了国家“六五”、“八五”、“九五”攻关项目和国家级、省部级攻关课题二十多项，获国家和省部级各项科技成果奖多项。近年来，公司先后承担了国家工信部2013年《重稀土低碳清洁高效分离新技术产业平台》项目、2015年稀土行业两化融合示范《重稀土冶炼分离智能工厂应用示范》项目及省科技支撑计划项目《绿色能源氢用稀土高效催化剂》等多项科研项目。与中科院长春应化所、中科院过程所、南昌大学、华东交通大学、江西理工大学、江西农业大学等科研院所有长期合作关系。公司与中科院长春应化所合作项目“重稀土分离新工艺制备高纯氧化镥”于2017年12月8日获中国稀土科学技术二等奖。2019年，公司承担了赣江新区重点研发项目“无机环保色料前驱体碱式碳酸铈的产业化研究与开发”，该项目于2020年顺利通过赣江新区组织的专家组验收。2022年被中国稀土行业协会评为“企业信用评价3A级信用企业”，2022年被江西省工业和信息化厅评为“江西省专精特新中小企业”。

厦门稀土材料研究所又称中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心，是中国科学院海西研究院的二级机构，作为首批福建省新型研发机构，已建有福建省稀土工程研究中心、福建省清洁核能燃料系统与材料联合创新重点实验室、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。该所技术支撑中心先后获得中国科学院、福建省及厦门市多项经费支持，现有设备60余台套，原值6000万元，已经具备了较完备的科研服务能力。同时针对社会需求，成立的中国科学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，面向全社会提供有法律效力的测试服务。

包头稀土新材料技术研发中心是包头市政府直属正处级公益一类事业单位，主要职责：

（1）检验检测：负责国家稀土产品质量检验检测中心业务，开展检验检测技术研究，为企业与各创新平台提供从技术研发、质量控制、产品评价到回收利用的全生命周期检验检测技术服务支持；（2）科技研发：开展基础、共性、关键、前沿及未来产业技术研发，借助数字化等手段开展材料研发模式创新，为稀土企业科技创新活动提供技术服务支持，收集整理产业信息、分析研判产业发展趋势，为包头市稀土产业发展提供参考意见建议；（3）标准化研究：负责内蒙古自治区稀土标准化技术委员会运行工作，组织稀土地方、团体标准立项和技术审查，参与国家、行业技术标准制修订，推动稀土产业标准化与科技创新协同发展。单位的目标定位：充分发挥自身科技研发、检验检测、标准化研究、成果转化等方面的服务能力，提供与企业需求高度契合的创新服务。以建设稀土产业技术创新公共服务平台、创建国内一流稀土产品检验检测中心、完善稀土技术标准体系为发展目标，把中心打造成支撑“两个稀土基地”建设的公共服务平台。

包头华美稀土高科有限公司成立于1993年，是专业从事稀土产品生产的民营股份制高科技企业。2003年4月，公司与包钢稀土高科进行了强强联合，形成了民营企业与国有上市公司合作共赢新的经济发展模式，得到社会界的关注和支持。公司在标准起草方面有着丰富的经验，多次参与国家标准、行业标准的制修订工作。具有优秀的创新能力，公司现拥有8项发明专利，15项实用新型，获中国冶金科学技术三等奖1项，中国有色金属工业科学技术三等奖1项，中国稀土科技奖二等奖2项，内蒙古自治区科技进步三等奖1项，通过包头市科技局科技成果鉴定 2 项，获得包头市科技进步一等奖 1 项，二等奖 1 项，包钢集团公司科技进步特等奖1项，二等奖1项，三等奖1项。

四川省冕宁县方兴稀土有限公司成立于1993年4月22日，公司位于冕宁稀土工业园区，注册资金为7841万元，现有职工220余人，每年产值约8亿元，是中国稀土集团旗下专业从事轻稀土冶炼分离的国有控股稀土企业。公司2006年12月通过了ISO9001质量管理体系认证；2012年4月通过了国家环保部的环保核查；2013年通过工信部的行业准入；2016年通过了ISO14001环境管理体系认证和ISO45001职业健康安全管理体系认证；2018年获得了工贸企业二级安全生产标准化企业认定，2019年10月通过国家高新技术企业认定;2020年9月通过四川省绿色工厂认定;2020年12月通过ISO10012测量体系认证；2021年7月通过ISO54001能源体系认证；2022年通过四川省“专精特新企业”认定；2023年通过四川省企业技术中心认定，公司目前拥有11个发明专利，18个实用新型专利，2个商标。先后获得了“四川省大中型工业企业最佳效益500强”、“四川省制造业百强企业”、“凉山州企业50强”等荣誉称号。

2.3 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

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 李佳、于勇海、王素梅、杜梅、权龙海刘琴 | 分别负责方法1分光光度法、方法2电感耦合等离子体发射光谱法的起草及相应方法研究报告撰写、数据处理统计，推进各阶段标准文本、编制说明编写等工作。 |
| 胡梦娇、刘建刚、孙海峰、权晓云、张力久、黄平丹、邬启帆 | 作为一验，对分析方法条件实验进行验证，完成并提供精密度数据 |
| 张其凯、王可、王秉华、廖丕勇 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据 |

3 项目背景

3.1 必要性简述

稀土精矿是稀土资源开发利用的重要原料，磷是独居石精矿、氟碳铈矿-独居石混合精矿、磷钇矿精矿等稀土精矿中的是重要的共存元素，根据国标委《2021 年全国标准化工作要点》和十四五发展规划“关于战略性矿产开发与利用”重点工作的要求，为了更好适应稀土行业变化，完善稀土矿产品分析测试技术和标准体系，根据新的行业和市场需求，结合分析仪器进步，修订GB/T 18114.9《稀土精矿化学分析方法 第9部分 五氧化二磷量的测定》，增加电感耦合等离子体发射光谱仪测定五氧化二磷含量的方法，为稀土精矿产品的选冶工艺控制、贸易提供更好的技术保障。

3.2 可行性简述

电感耦合等离子体发射光谱法具有灵敏度高、稳定性好、测定快速的特点，在稀土产品检测领域应用广泛，具备作为稀土精矿中五氧化二磷含量分析方法开发研究的条件。针对稀土精矿中五氧化二磷量的测定，开展电感耦合等离子体发射光谱法的研究，即能拓展现有标准的适用范围，又可丰富稀土精矿中五氧化二磷定量分析途径，对我国标准体系的完善具有重要意义。

4 主要工作过程

4.1 预研

针对稀土精矿中不同梯度的五氧化二磷含量，包头稀土研究院经文献检索、标准查阅，分别制定了分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法的研究方案并开展相关实验，初步形成相应分析方法。

4.2 立项

2021年11月，包头稀土研究院向全国稀土标准化技术委员会秘书处提交《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》国家标准项目建议书、立项论证报告及草案等申报材料，经全国稀土标准化技术委员会专家论证成功立项并上报国标委备案。

2024年1月16日至1月18日全国稀土标准化技术委员会在珠海组织的2024年第一次稀土标准工作会，完成《稀土精矿化学分析方法》、《LED用稀土荧光粉试验方法》、《钕铁硼废料化学分析方法》等19项国家、行业标准计划的任务落实工作。其中《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》由包头稀土研究院负责牵头起草，国标（北京）检验认证有限公司、江西金世纪新材料股份有限公司为一验单位，中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、包头稀土新材料技术研发中心、包头华美稀土高科技有限公司、四川省冕宁县方兴稀土有限公司为二验单位。

4.3 起草

根据稀标委标准研制进度安排，包头稀土研究院安排技术骨干人员成立《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》国家标准研发小组。

2024年3月1日前，完成统一样的筛选、合成。

2024年4月15日-4月20日，完成2种分析方法研究报告，并发送至各验证单位，同时邮寄稀土精矿统一样。

2024年6月20日，验证单位返回验证报告，研发小组汇总、处理验证数据，优化实验条件；

各验证单位提出的技术意见见表2、表3。

表2 分光光度法验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 表1测试范围的有效数字表述不准确 | 国标北京 | 采纳 |  |
| 2 | 2.2.9钼酸铵，建议给出具体配置过程及钼酸铵、硝酸、氢氧化钠和水的量 | 国标北京 | 采纳 |  |
| 3 | 2.2.13氢氧化钠(预先烘去水分)预先烘水分是否有必要，夏天称量过程中就会吸收水分。建议验证烘与不烘对后续结果是否有影响 | 国标北京 | 不采纳 | 熔融样品的熔剂预先烘去水份是为了防止熔融飞溅损失，有必要 |
| 4 | 2.5.8 建议两条标准曲线分成两段表述，并对应不同比色皿 | 国标北京 | 采纳 |  |
| 5 | 整个实验过程比色显色所用的容量瓶为100ml，加的试剂量太大，是否可视情况减量。 | 江西金世纪 | 不采纳 | 已通过条件试验验证加入试剂量合理，不需减量 |
| 6 | 在选择波长试验条件时，扫描波长时间很长，数值会下降，最高值也随时间下降，虽下降不明显，但是呈下降趋势，在选择最佳波长时会略受影响。 | 江西金世纪 | 不采纳 | 进行波长扫描试验，数值趋势没有影响，最佳波长仍满足“吸收最大，干扰最小”原则 |
| 7 | 在显色温度和络合物稳定实验试验条件时，立即比色不好控制，缓慢加完摇匀后比色就达到0.40左右的ΔA，10min之后ΔA的值还在增加，20-30min左右才趋于稳定，40-50min后显色略显下降趋势，放置一晚后显色颜色会完全褪色，建议选择20min显色时间。 | 江西金世纪 | 部分采纳 | 通过增加显色放置时间的条件试验，验证放置10min之后显色稳定，无需放置20min，40min后褪色，所以放置10min后比色，放置时间不超过40min完成比色。 |
| 8 | 在显色酸度实验条件时，因每瓶硝酸的浓度不一，按照2.2.6硝酸铋-硝酸混合液10g/L，直接加入625ml硝酸后定容的做法，测定硝酸浓度大约为9.0mol/L,不能确保酸度为10.0mol/L,故我们选择氢氧化钠标准溶液进行了滴定硝酸的浓度，确定硝酸浓度达到10.0mol/L后方进行配置硝酸铋-硝酸混合液，在做显色酸度实验条件时，随着酸度的增加，吸光度越小，在0.7-0.9酸度的条件下波动不大，建议在0.9酸度下进行。 | 江西金世纪 | 不采纳 | 实验室应对采购试剂进行验收，不应使用浓度不达标的硝酸，不应存在配置后酸度不到10mol/L的情况。酸度条件试验验证酸度1.0mol/L下进行合理。 |
| 9 | 在硝酸铋-硝酸溶液用量试验，应是在固定酸度的条件下，考察硝酸铋的加入量。 | 江西金世纪 | 采纳 |  |
| 10 | 在共存干扰试验，因实验室没有砷标准溶液，考虑到砷基准的有毒性，没有进行购买，同时在进行干扰试验发现，Ca的含量对整个检测影响很大，褪色很快，干扰大。 | 江西金世纪 | 不采纳 | 进行干扰试验，在100 mL溶液中加入钙量为3000 µg，对100 µg五氧化二磷量的测定干扰相对误差小于1%，对显色反应影响较小，可忽略。 |
| 11 | 进行样品检测时，分取的倍数小，Na及其其他杂质含量高，对显色时调至黄色消失有影响，不好掌控，会对酸度有影响，从而影响到测量结果。 | 江西金世纪 | 不采纳 | 进行干扰试验时，加入对硝基酚显色调节出现黄色，再用1+3硝酸调至无色，最终测定结果相对误差小于1%，对测定结果影响较小，可忽略。 |
| 12 | 溶样加热煮沸2min使溶液清亮，在这一步骤观察煮沸时间不够部分样品溶液会呈黄色 | 厦门稀土材料研究所 | 采纳 |  |
| 13 | 样品不调PH值直接显色是否可以，在调PH值时发现好像部分样品会沉淀 | 厦门稀土材料研究所 | 不采纳 | 经酸度条件试验酸度对试验结果有影响，不可不调PH。因为样品中稀土含量较高，在调PH产出氢氧化稀土沉淀属正常现象，再加入1+3硝酸即可调至沉淀消失。 |
| 14 | 显色后放置时间不宜过长，最好做下更长时间的稳定性实验 | 厦门稀土材料研究所 | 采纳 | 已补充显色稳定时间试验 |

表3 电感耦合等离子体发射光谱法验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | Na含量高时会出现ICP熄火现象，特别是分取倍数小的情况下，可以考虑1#，2#样品的分取倍数，减少对仪器的损坏，在干扰试验中，Na为6mg/mL检测时，ICP同样熄火。 | 江西金世纪新材料股份有限公司 | 不采纳 | 参考对比其它类似碱熔融酸化方法的标准，很多是在此浓度下进行的测定，同时其它验证单位未提出此质疑。 |
| 2 | 过氧化钠和氢氧化钠的量会影响到空白和样品的测定，建议称量过程中二者的量精准到0.001g，减少影响。 | 江西金世纪新材料股份有限公司 | 不采纳 | 碱量对测定结果没有精确影响。 |
| 3 | 样品的前处理时方法1及方法2的称样量是否可以统一。 | 中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所 | 不采纳 | 由于方法1和2的工作曲线范围和测定范围不同的原因，无法将两个方法的称样量统一。 |
| 4 | 使用HORIBAJOBIN YVON ULTIMA2推荐谱线(nm)（轴向）178.222寻不到峰，185.827谱线灵敏度低，测定结果不准确。 | 包头华美稀土高科技有限公司 | 不采纳 | 可能由于不同仪器性能原因，故在研究方法里已推荐轴、径向多条谱线以供选择 |

4.4 意见征求

4.4.1 意见征集情况

2024年8月，通过发函形式对《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》（征求意见稿）进行意见征询，收到四川省乐山锐丰冶金有限公司、中稀（凉山）稀土有限公司、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等公司意见反馈，处理意见见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

4.4.2 预审

2024年9月，在全国稀土标准化技术委员会在四川乐山组织召开的第六次稀土标准工作会议上，专家对《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》进行预审，形成会议纪要：

（1）建议按修订内容补充完整前言中主要技术变化；

（2）建议修改各方法样品制备表述，改为“样品粒度应不大于0.074mm”。

方法1：分光光度法

（1）建议补充统一样品，涵盖方法规定的测定范围。

（2）建议补充完善研究报告中钼酸铵用量试验结论，注明改变原标准方法原因。

方法2：ICP-OES法

（1）建议统一方法1及方法2称样量及前处理条件；

（2）建议规定过氧化钠、氢氧化钠熔剂称取量为“x.0g”；

（3）建议删除推荐谱线的轴向、径向区分；

（4）建议补充统一样品，涵盖方法规定的测定范围。

4.4.3 审定前意见征求

2024年10月，通过发函形式对《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》（征求意见稿）进行意见征询，收到四川省乐山锐丰冶金有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、包头市宏博特科技有限责任公司、江阴加华新材料资源有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、中稀（凉山）稀土有限公司公司意见反馈，处理意见见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

4.5 审查阶段

4.6 报批阶段

二 标准制定原则

本标准在起草过程中遵循以下原则：

1 规范性

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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的。

2 先进性

本次标准修订包含磷铋钼蓝分光光度法、电感耦合等离子体发射法体现了检测技术的进步，符合稀土产业发展需求，对稀土生产及相关行业技术进步，产生积极的促进作用。

3 适用性

根据现行稀土精矿产品标准指标要求结合稀土冶炼生产工艺，本标准制定过程中在不断优化磷铋钼蓝分光光度法的前提下，新增了电感耦合等离子体发射光谱法，进一步扩展了《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定》方法适用范围，为实验室不同含量范围五氧化二磷的稀土精矿检测工作提供了多种分析方法，具有广泛应用的潜力。

三 标准主要技术内容、确定的依据及主要试验和验证情况

1 标准主要技术内容和确定的依据

* 1. 测定范围的确定

根据现行稀土精矿产品标准指标规定及稀土冶炼生产工艺要求，结合新增分析方法检出限实验，确定修订标准测定下限：方法1为0.10%、方法2为0.10%；方法测定上限与现行标准GB/T 18114.9-2010一致，仍为30.00%。

* 1. 测定方法的确定

本次为修订方法，保留原标准中磷铋钼蓝分光光度法，新增电感耦合等离子体发射光谱法。2种方法均能满足稀土精矿中不同梯度五氧化二磷含量的测定。范围：0.10% ~30.00%；

2 主要试验和验证情况

**2.1 实验内容**

**2.1.1 方法1 磷铋钼蓝分光光度法**

2.1.1.1 方法原理

试样经碱熔融后热水浸取，硝酸酸化溶液，在1 mol/L的硝酸酸度下，以乙醇为稳定剂，铋盐为催化剂，加入钼酸铵与磷形成磷铋钼三元杂多酸，用抗坏血酸还原，在波长700 nm处比色测定。

2.1.1.2 实验条件优化

2.1.1.2.1 溶样方法

稀土精矿可能是氟碳铈矿、独居石、氟碳铈和独居石混合矿等典型矿物，独居石是含稀土的磷酸盐矿物，氟碳铈矿是含稀土的氟碳酸盐矿物，这两种矿物无论采用硫酸冒烟-盐酸浸出还是盐酸-氢氟酸进行溶解，样品均分解不完全，需要采用焦硫酸钾处理残渣，比起直接碱熔融更为复杂。本方法选择采用氢氧化钠与过氧化钠熔融样品，硝酸提取熔融物，在1 mol/L的酸度下，对五氧化二磷量进行测定。

由于镍坩埚或铁坩埚熔融后溶液都有颜色，引入的流程空白较高，所以本试样选择刚玉坩埚进行熔融。

称取0.40 g1#统一样（精确至0.1 mg）置于刚玉坩埚中，按表4加入不同量的氢氧化钠和过氧化钠熔融，按照试验方法进行五氧化二磷量的测定。从表2可知，在在氢氧化钠和过氧化钠用量分别为3~4g和1.5~2 g时，试样完全分解，无黑色残留物出现，试液澄清。因此，在保证样品消解完全和经济适用方面综合考虑，实验选择3g氢氧化钠和1.5 g过氧化钠于刚玉坩埚中进行样品溶解。

表4氢氧化钠+过氧化钠用量试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氢氧化钠+过氧化钠/g | 实验现象 | 测定结果% |
| 2+0.5 | 有未溶解黑色残留物，试液浑浊 | 0.22 |
| 3+1 | 无黑色残留物，试液澄清 | 0.27 |
| 3+1.5 | 无黑色残留物，试液澄清 | 0.30 |
| 4+1.5 | 无黑色残留物，试液澄清 | 0.29 |
| 4+2 | 无黑色残留物，试液澄清 | 0.30 |

2.1.1.2.2 显色条件试验

2.1.1.2.2.1 波长选择试验

移取50 µg/mL磷标准溶液1.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液。移取制取的部分溶液于2 cm比色皿，于分光光度计上，以水作参比，在波长为400 ~900 nm范围内，测量其吸光度，结果见图1。试验表明，在700 nm处，磷铋钼蓝络合物吸光度最大，试剂空白吸光度最小。故选择最佳波长为700 nm。

图1 磷铋钼蓝络合物吸收曲线

2.1.1.2.2.2 显色温度和络合物稳定时间试验

在10～35℃温度下在硝酸铋的催化下，钼酸铵与磷形成磷铋钼三元杂多酸较为迅速稳定。移取50 µg/mL五氧二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察显色后放置不同时间对吸光度的影响。试验结果见表5可知，磷铋钼蓝络合物生成5min后趋于稳定，为了使生成的磷铋钼蓝络合物的吸光度在稳定的显色时间范围内，本实验选择显色时间10min，需在40min内完成比色。

表5 显色放置不同时间试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 显色时间／min | *ΔA* |
| 立刻 | 0.050 |
| 2 | 0.295 |
| 5 | 0.461 |
| 10 | 0.458 |
| 20 | 0.458 |
| 30 | 0.457 |
| 40 | 0.458 |
| 50 | 0.437 |
| 60 | 0.432 |
| 80 | 0.421 |
| 100 | 0.417 |
| 120 | 0.415 |
| 140 | 0.412 |
| 160 | 0.409 |
| 180 | 0.406 |

2.1.1.2.2.3 显色酸度试验

分别移取50 µg/mL五氧化二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察10 mL硝酸铋-硝酸溶液按不同体积的混合酸度不同对吸光度的影响，试验结果见表6。由表6可见，随着酸度的逐渐增大，吸光度逐渐减小，在1.0～1.1 mol/L硝酸酸度下，溶液吸光度趋于平稳，随着酸度继续增加，吸光度逐渐减小。本试验选择在吸光度相对平稳且灵敏度相对高的1.0mol/L酸度下进行。

表6 显色酸度不同体积硝酸铋-硝酸溶液试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Bi(NO3)3(10g/L， 5mol／L HNO3介质)／mL | Bi(NO3)3(10g/L， 10mol／L HNO3介质)／mL | HNO3／10mol／L | 酸度／mol／L | *ΔA* |
| 10 | ／ | 2 | 0.7 | 0.786 |
| 10 | ／ | 3 | 0.8 | 0.549 |
| 10 | ／ | 4 | 0.9 | 0.499 |
| ／ | 10 | ／ | 1.0 | 0.458 |
| ／ | 10 | 1 | 1.1 | 0.455 |
| ／ | 10 | 2 | 1.2 | 0.428 |
| ／ | 10 | 3 | 1.3 | 0.406 |
| ／ | 10 | 4 | 1.4 | 0.393 |
| ／ | 10 | 5 | 1.5 | 0.353 |

2.1.1.2.2.4 硝酸铋-硝酸溶液用量试验

分别移取50 µg/mL五氧化二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察不同量硝酸铋-硝酸溶液对吸光度的影响，结果见表7。固定硝酸为10mol/L，考察不同浓度的硝酸铋量对吸光度的影响，结果见表8。由表7和表8可知，随着硝酸铋加入量增加，吸光度逐渐增大；随着硝酸铋浓度的增加，吸光度逐渐增大。当加入量为10 mL且硝酸铋浓度为10 g/L时吸光度最大且稳定，本实验选择硝酸铋-硝酸溶液加入量10 mL，硝酸铋浓度为10g/L。

表7 硝酸铋-硝酸加入量试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V*硝酸铋-硝酸（mL） | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 8.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| *ΔA* | 0.378 | 0.423 | 0.448 | 0.450 | 0.458 | 0.457 | 0.459 |

表8 硝酸铋不同浓度量试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V*硝酸铋-硝酸（g/L） | 2.0 | 5.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 50.0 |
| *ΔA* | 0.336 | 0.359 | 0.458 | 0.457 | 0.459 | 0.458 |

2.1.1.2.2.5 显色稳定剂用量试验

分别移取50 µg/mL五氧化二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察不同量稳定剂乙醇溶液对吸光度的影响，结果见表9，由表9可知，显色时不加入乙醇溶液，显色灵敏度低，且随着乙醇加入量增加，吸光度逐渐增大，当加入量为8~15mL时吸光度最大且稳定，考虑到加入量在稳定平台之间，本实验选择乙醇溶液加入量10 mL。

表9 显色稳定剂乙醇溶液用量试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V95%*乙醇（mL） | 0.0 | 5.0 | 8.0 | 10.0 | 12.0 | 15.0 |
| *ΔA* | 0.356 | 0.433 | 0.458 | 0.457 | 0.457 | 0.458 |

2.1.1.2.2.6 抗坏血酸加入量试验

分别移取50 µg/mL五氧化二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察不同量抗坏血酸溶液对吸光度的影响，结果见表10。由表7可知，随着抗坏血酸加入量增加，吸光度逐渐增大，当加入量为2ml时吸光度最大且稳定，考虑到经济成本，本试验采用抗坏血酸加入量2 mL。

表10 抗坏血酸用量试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V抗坏血酸*（mL） | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 |
| *ΔA* | 0.423 | 0.428 | 0.458 | 0.458 | 0.457 | 0.458 |

2.1.1.2.2.7 显色剂的用量实验

分别移取50 µg/mL五氧化二磷标准溶液2.00 mL于100 mL容量瓶中，按显色操作方法制备显色溶液，考察钼酸铵用量对吸光度的影响，结果见表11，由表11可知，随着钼酸铵加入量增加，吸光度逐渐增大，并趋于稳定，但继续增加钼酸铵的用量后，吸光度又增加。同时原标准中50g/L浓度的钼酸铵在放置超三个月以上时，会有沉淀析出，有失效风险，所以本实验综合考虑钼酸铵的存放、溶液的体积、经济效果、显色稳定性、方法灵敏度等综合因素，选择钼酸铵（25g/L）加入量10mL。

表11 钼酸铵用量试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *V钼酸铵*／mL | *ΔA（钼酸铵*/15g/L） | *ΔA（钼酸铵*/25g/L） | *ΔA（钼酸铵*/35g/L） | *ΔA（钼酸铵/*50g/L） |
| 1.00 | 0.003 | 0.007 | 0.024 | 0.030 |
| 2.00 | 0.019 | 0.028 | 0.066 | 0.249 |
| 4.00 | 0.060 | 0.246 | 0.422 | 0.458 |
| 5.00 | 0.076 | 0.415 | 0.450 | 0.458 |
| 8.00 | 0.405 | 0.458 | 0.458 | 0.458 |
| 10.00 | 0.437 | 0.458 | 0.458 | 0.462 |
| 15.00 | 0.458 | 0.457 | 0.500 | 0.805 |
| 20.00 | 0.458 | 0.463 | 0.581 | 1.596 |

2.1.1.2.3 共存元素干扰试验

按稀土产品化学成分指标，试验主要考察了硅、砷、铝、钙、铁、氟和钍对磷铋钼蓝光度法测定五氧化二磷量的影响。结果表明，在100 mL溶液中砷最大干扰量为200µg，硅、铝、钙、铁、氟、钍的最大干扰量为3000 µg，对100 µg五氧化二磷量的测定干扰相对误差小于1%，对显色反应影响较小，可忽略。

2.1.1.2.4 测定下限

在选定的测定条件下，对250 mL定容的流程空白溶液，分取10.00 mL于100 mL容量瓶，分别移取1 µg/mL五氧化二磷标准溶液2 mL于上述11个100 mL容量瓶中，测定11次，并计算标准偏差，以其3倍对应浓度作为方法检出限，以其10倍对应浓度，结合称样量及分取倍数计算方法测定下限。

表12 方法检出限及测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 流程空白吸光度（A） | 标准偏差 | 校准曲线斜率 | 检出限% | 测定下限% |
| 0.024、0.019、0.022、0.020、0.023、0.021、0.022、0.021、0.028、0.024、0.022 | 0.00242 | 218.6653 | 0.0099 | 0.033 |

本方法根据铋磷钼蓝分光光度法测定五氧化二磷量的流程空白及工作曲线最低浓度，结合稀土精矿实际情况，综合考虑称样量、分取倍数、工作曲线等因素，确定方法测定下限为0.10%。

2.1.1.2.5 正确度实验

2.1.1.2.5.1 回收率

分别对1#、4#、5#统一样品，标准加入定量的稀土精矿标准样品（GSB04-3311-2016 8.64 %），合成固体样品，测定方法回收率。

表13 标加回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 称样量/g | 标加稀土精矿标样量/g | 含P2O5 /µg | P2O5/µg  (理论) | P2O5/µg  (实测) | 回收率/% |
| 1# | 0.4029 | 0.0132 | 116.40 | 57.02 | 56.80 | 99.9 |
| 4# | 0.1008 | 0.1500 | 211.12 | 103.68 | 104.36 | 100.6 |
| 5# | 0.1013 | 0.2406 | 346.12 | 166.30 | 163.78 | 98.5 |

从上述加标回收试验数据可以看出，本方法的回收率在98.5%~100.6%之间，满足不同含量的准确度要求。

2.1.1.2.5.2 精密度

为考察本方法的精密度，本实验对含量不同的5个统一样品进行了11次重复测定，统计平均值、标准偏差和相对标准偏差。

表14 精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 1# | 0.288、0.309、0.312、0.302、0.289、0.288、0.290、0.289、0.298、0.304、0.293 | 0.297 | 0.009 | 3.02 |
| 2# | 1.837、1.766、1.786、1.775、1.746、、1.760、1.721、1.696、1.801、1.698、1.772 | 1.760 | 0.043 | 2.44 |
| 3# | 8.836、8.723、8.876、8.694、8.808、、8.499、8.679、8.596、8.762、8.506、8.646 | 8.693 | 0.126 | 1.45 |
| 4# | 13.291、13.214、13.206、13.305、、13.592、12.460、13.367、13.569、13.375、13.473 | 13.377 | 0.132 | 0.99 |
| 5# | 22.544、22.464、22.632、22.768、22.712、22.837、44.470、22.629、22.491、22.579 | 22.620 | 0.125 | 0.55 |

由表13、表14可知，标加回收率实验数据为98.50～100.6％，RSD<4%，本方法满足不同含量的准确度要求。

2.1.1.2.5.3 方法比对实验

将1#~5#统一样品按本方法测定的结果，与ICP-OES法结果进行对照。数据见下表15。

表15 方法对照结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 本方法/% | ICP-OES法/% |
| 1# | 0.30 | 0.29 |
| 2# | 1.79 | 1.74 |
| 3# | 8.66 | 8.61 |
| 4# | 13.36 | 13.49 |
| 5# | 22.71 | 22.58 |

由表14可知，不同方法比对结果一致性好，准确度满意。

2.1.1.3 结论

2.1.1.3.1 本方法采用碱熔融分解、硝酸酸化、磷铋钼蓝分光光度法测定精矿中五氧化二磷含量。

2.1.1.3.2 通过波长选择、显色温度和络合物稳定时间选择、显色酸度选择、显色剂用量选择、显色稳定剂用量选择等条件试验，确定了最优的显色条件试验。

2.1.1.3.3 通过共存元素干扰试验，证明干扰元素对显色反应影响较小，可忽略。

2.1.1.3.4 通过检出限和测定下限的试验，确定本方法的测定范围为0.10%~30%。

2.1.1.3.5 通过加标回收试验和方法比对试验，验证了方法准确性。加标回收率98.5%~100.6%之间。

2.1.1.3.6 通过精密度试验验证了本方法的精密度，RSD<4%。

**2.1.2 方法2 电感耦合等离子体发射光谱法**

2.1.2.1 方法原理

试料经氢氧化钠-过氧化钠熔融分解，以硝酸溶解冷却后的熔块，采用电感耦合等离子体发射光谱仪，在盐酸介质中测定五氧化二磷含量。

2.1.2.2 实验条件优化

2.1.2.2.1 共存元素干扰及谱线选择试验

综合考虑目前稀土精矿的主要种类包括氟碳铈矿、独居石、磷钇矿等，其中各种稀土元素占比接近50%，其余为铝、钙、镁、铁、硅、锰等元素。在进行共存元素干扰及谱线选择试验时，应综合考虑上述元素在待测溶液中的浓度，以及样品溶解过程中引入的钠元素浓度。

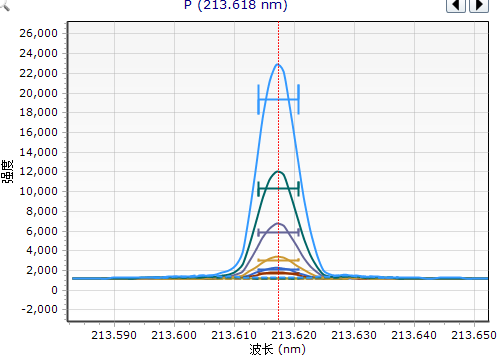
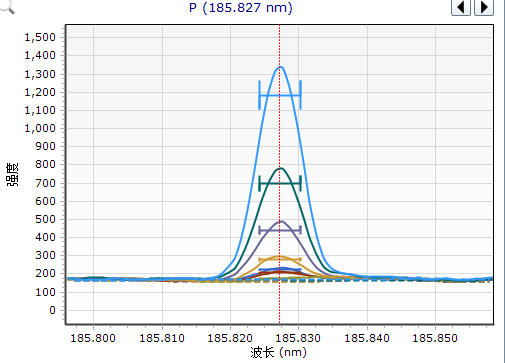
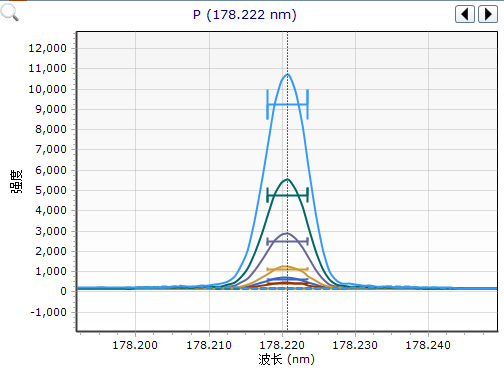
考察钠元素浓度为1.5mg/mL、3.0mg/mL、6.0mg/mL的溶液对待测元素的干扰情况。

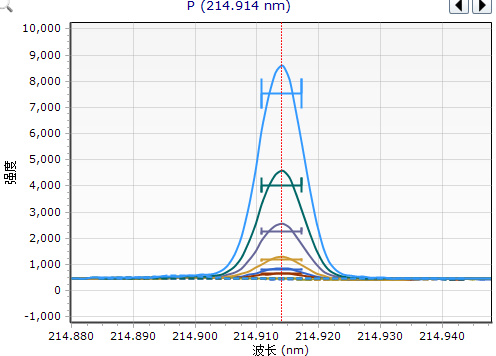
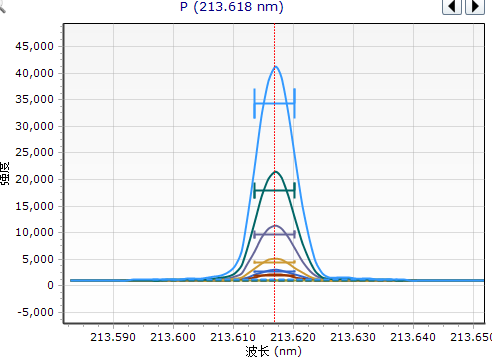
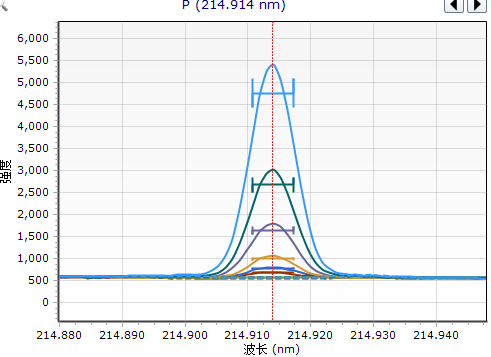
考察Al、Ca、Mg、Fe、Si、Ni、Mn元素浓度为100μg/mL的溶液对待测元素的干扰情况。

考察各稀土元素浓度为100μg/mL的溶液对待测元素的干扰情况。

通过共存元素干扰试验可知，上述共存元素对待测元素的干扰量均<0.01μg/mL，共存元素的干扰可忽略不计。

遵循干扰相对较小甚至无干扰、灵敏度高、并综合考虑信背比、峰型、背景强度，结合上述共存元素干扰试验，最终选择推荐的分析线见表2。由于磷元素在ICP-OES测定时灵敏度普遍较低，故将径向和轴向观测方式分别作出选择推荐。推荐在条件允许的情况下使用轴向观测进行测定。推荐分析线的工作曲线谱图见下图。





2.1.2.2.2 样品前处理条件试验

2.1.2.2.2.1 碱用量试验

在前述共存元素干扰试验中，Al和Ni的共存元素对样品测定均无影响，从经济实用以及实际使用效果方面考虑，选择刚玉坩埚进行样品熔融。由于在大量盐分存在的情况不仅影响测定稳定性和空白值，还会缩短矩管使用寿命，所以应尽量减少碱的用量，取2#统一样品做碱量试验，其余操作按前述样品溶解的方法进行。

表16 碱用量试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氢氧化钠+过氧化钠/g | 实验现象 | 测定结果% |
| 2+0.5 | 有未溶解黑色残留物，试液浑浊 | 1.40 |
| 3+1 | 无黑色残留物，试液澄清 | 1.73 |
| 3+1.5 | 无黑色残留物，试液澄清 | 1.75 |
| 4+1.5 | 无黑色残留物，试液澄清 | 1.74 |
| 4+2 | 无黑色残留物，试液澄清 | 1.76 |

综合考虑NaOH和Na2O2在样品熔融分解过程中的实际作用，选择加入（3+1.5）g混合熔剂。

2.1.2.2.2.2 熔融时间选择试验

熔融时间会影响样品分解效果，同时也会影响镍坩埚的使用寿命，所以应保证样品分解效果的前提下尽量选择较短的熔融时间。取2#、5#统一样品做熔融时间试验。

表17 样品熔融时间试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品熔融时间/min | | 5 | 8 | 10 | 15 |
| 测定值/% | 2# | 1.44 | 1.73 | 1.71 | 1.68 |
| 5# | 21.38 | 23.04 | 22.94 | 23.08 |

通过上述试验，样品在8min以上的熔融时间下，熔融效果良好，选择10分钟作为样品熔融时间，并在中间取出摇动一次。

2.1.2.2.2.3 熔融物酸化用量试验

根据熔融加入碱量理论计算得出加入20mL硝酸或盐酸即可保证熔融物完全酸化。通过实际试验现象，加入20mL硝酸时，溶液稍显浑浊但对结果无影响，加入30mL时溶液更加清亮。而加入盐酸时会有白色沉淀析出，但不影响测定结果。综合分取后待测溶液酸度控制，选择30mL硝酸作为熔融物酸化的酸用量。以2#统一样品做酸用量试验。

表18 熔融物酸化用量试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硝酸加入量/mL | 20 | 30 | 40 |
| 测定值/% | 1.71 | 1.76 | 1.74 |
| 盐酸加入量/mL | 20 | 30 | 40 |
| 测定值/% | 1.74 | 1.68 | 1.76 |

2.1.2.2.2.4 称样量试验

考察样品在不同称样量下的均匀性，以确保按前述称样量称取样品时可以保证样品的均匀性。以2#、5#统一样作为试验对象，分别称取0.2g、0.3g、0.4g、0.5g样品，按前述前处理方法进行样品处理。

表19 称样量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量/g | | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| 测定值/% | 2# | 1.74 | 1.77 | 1.76 | 1.81 |
| 5# | 22.86 | 22.74 | 22.91 | 22.81 |

根据上述称样量试验可以看出，最小称样量在0.2g时可完全满足样品均匀性的要求，根据方法测定范围以及分取倍数等条件，确定本方法的称样量在0.2g-0.4g。

2.1.2.2.2.5 酸度试验

考察待测溶液酸度对样品测定的影响。根据本方法确定的分取倍数，最小为5倍，最大为20倍，在分取后的待测溶液中分别做不加酸、加2%、5%、10%的硝酸对测定结果的影响试验。以2#、3#、5#统一样品做酸度试验。

表20 酸度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度/% | | 不加酸 | 2.0 | 5.0 | 10.0 |
| 测定值/% | 2# | 1.72 | 1.78 | 1.74 | 1.69 |
| 3# | 8.66 | 8.62 | 8.71 | 8.69 |
| 5# | 22.69 | 22.78 | 22.64 | 22.73 |

根据上述酸度试验可以看出，前处理加入30mL硝酸溶解熔融物之后装瓶定容分取的待测溶液中，从不加酸到加入10%的酸度，对结果无影响，故本方法选择分取后的溶液直接定容待测，不用另外考虑酸度影响。

2.1.2.2.2.6 放置时间试验

考察溶液放置时间对样品测试结果的影响，以5#统一样品做放置时间试验，在不同时间按样品含量分取对应体积溶液进行测定。

表21 溶液放置时间对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 放置时间 | 5h | 10h | 24h | 2d | 3d | 5d |
| 测定值/% | 22.74 | 22.89 | 22.63 | 22.75 | 22.81 | 22.73 |

由上表可以看出，前处理后的溶液放置时间对样品的测试结果无影响。

2.1.2.2.3 基体浓度影响试验

根据含量按方法确定的分取倍数进行分取，本方法有三种分取倍数，对应三种不同浓度基体。以2#、3#、5#统一样做基体浓度影响试验，按前处理方法溶解样品，做加标回收试验。

表22 基体浓度影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 加标量/μg/mL | 原溶液测定值μg/mL | 加标回收测定值μg/mL | 回收率/% |
| 2# | 5.00 | 7.43 | 12.36 | 98.6 |
| 7.00 | 7.41 | 14.44 | 100.4 |
| 10.00 | 7.38 | 17.41 | 100.3 |
| 3# | 3.00 | 12.98 | 16.02 | 101.3 |
| 5.00 | 12.89 | 17.81 | 98.4 |
| 7.00 | 12.94 | 19.89 | 99.3 |
| 5# | 3.00 | 11.28 | 14.31 | 101.0 |
| 5.00 | 11.34 | 16.42 | 101.6 |
| 7.00 | 11.19 | 18.11 | 98.9 |

根据上述基体浓度试验可以看出，在本方法的三种分取倍数的基体浓度下进行样品测定时，回收率在98.4%~101.6%之间，无基体效应影响。

2.1.2.2.4 检出限、测定下限和方法测定范围

以本方法最小分取倍数处理流程空白溶液，对流程空白溶液进行11次测定，计算标准偏差，以其3倍对应浓度作为方法检出限，以其10倍对应浓度，结合称样量及分取倍数计算方法测定下限。

表23 方法检出限和测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白测定值 | 标准偏差 | 检出限µg/mL | 检出限% | 测定下限% |
| 0.0605、0.0406、0.0204、0.0309、0.0407、0.0304、0.0309、0.0356、0.0402、0.0299、0.0347 | 0.011 | 0.031 | 0.0078 | 0.028 |

根据上述检出限和测定下限数据可以看出，结合称样量及分取倍数，本方法的测定下限为0.028%，根据精矿类样品实际含量情况，本方法的次测定下限定为0.10%。根据后述精密度及准确度数据结果综合考虑，将本方法的测定范围定为0.10%~30%。

2.1.2.2.5 正确度实验

2.1.2.2.5.1 回收率

分别对1#~5#统一样品进行加标回收试验，按样品实际测定值定量加入合理浓度的五氧化二磷标准溶液。

表24 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 加标量/μg/mL | 原溶液测定值μg/mL | 加标回收测定值μg/mL | 回收率/% |
| 1# | 0.50 | 1.24 | 1.71 | 94.0 |
| 1.00 | 1.21 | 2.18 | 97.0 |
| 2.00 | 1.19 | 3.24 | 102.5 |
| 2# | 5.00 | 7.43 | 12.38 | 99.0 |
| 7.00 | 7.41 | 14.46 | 100.7 |
| 10.00 | 7.38 | 17.31 | 99.3 |
| 3# | 3.00 | 12.98 | 15.94 | 98.7 |
| 5.00 | 12.89 | 17.94 | 101.0 |
| 7.00 | 12.94 | 19.89 | 99.3 |
| 4# | 5.00 | 6.77 | 11.66 | 97.8 |
| 6.00 | 6.82 | 12.89 | 101.2 |
| 7.00 | 6.69 | 13.73 | 100.6 |
| 5# | 3.00 | 11.28 | 14.19 | 97.0 |
| 5.00 | 11.34 | 16.41 | 101.4 |
| 7.00 | 11.19 | 18.22 | 100.4 |

从上述加标回收试验数据可以看出，本方法的回收率在94.0%~102.5%之间，满足不同含量的准确度要求。

2.1.2.2.5.2 精密度

为考察本方法的精密度，本实验对含量不同的5个统一样品进行了1次重复测定，统计平均值、标准偏差和相对标准偏差。

表25 精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 1# | 0.304、0.291、0.284、0.293、0.311、0.304、0.294、0.289、0.287、0.294、0.308 | 0.296 | 0.009 | 3.04 |
| 2# | 1.753、1.714、1.688、1.647、1.732、1.765、1.798、1.821、1.718、1.684、1.731 | 1.732 | 0.051 | 2.93 |
| 3# | 8.755、8.821、8.589、8.498、8.622、8.884、8.773、8.666、8.589、8.632、8.788 | 8.692 | 0.119 | 1.37 |
| 4# | 13.444、13.521、13.498、13.388、13.294、13.191、13.266、13.528、13.412、13.541、13.488 | 13.416 | 0.119 | 0.88 |
| 5# | 22.489、22.731、22.689、22.654、22.588、22.499、22.437、22.831、22.793、22.666、22.469 | 22.622 | 0.136 | 0.60 |

由表24、表25可知，标加回收率实验数据为94.0～102.5％，RSD<4%，本方法满足不同含量的准确度要求。

2.1.2.2.5.3 方法比对实验

将1#~5#统一样品按本方法测定的结果，与分光光度法结果进行对照。

表26 方法对照结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 本方法/% | 分光光度法/% |
| 1# | 0.29 | 0.30 |
| 2# | 1.74 | 1.79 |
| 3# | 8.61 | 8.66 |
| 4# | 13.49 | 13.36 |
| 5# | 22.58 | 22.71 |

由上表可知，不同方法比对结果一致性好，准确度满意。

2.1.2.3 结论

2.1.2.3.1 本方法采用碱熔融分解、硝酸酸化、标准曲线法测定精矿中五氧化二磷含量。

2.1.2.3.2 通过共存元素干扰试验选择了最优谱线。

2.1.2.3.3 通过前处理条件试验，选择了最优的前处理方法。

2.1.2.3.4 通过基体浓度试验证明本方法无基体效应影响。

2.1.2.3.5 通过检出限和测定下限的试验，确定本方法的测定范围为0.10%~30%。

2.1.2.3.6 通过加标回收试验和方法比对试验，验证了方法准确性。加标回收率在94.0%~102.5之间。

2.1.2.3.7 通过精密度试验验证了本方法的精密度，RSD<4%。

**2.1.3预审会后补充试验**

2.1.3.1 统一方法1和方法2称样量和前处理条件

将方法1和方法2的称样量按下表27和28统一。

表27 方法1五氧化二磷量与称样量、定容、分取体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| P2O5 ∕％ | 试料∕g | 试液总体积∕mL | 移取试液体积∕mL | 比色皿∕cm |
| 0.10～1.00 | 0.4 | 250 | 10.00 | 2 |
| 1.00～5.00 | 0.1 | 250 | 10.00 | 2 |
| 5.00～10.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 1 |
| 10.00～30.00 | 0.1 | 250 | 2.00 | 1 |

表28 方法2五氧化二磷量与称样量、定容、分取体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| P2O5 ∕％ | 试料/g | 试液总体积/mL | 移取试液体积/mL | 定容体积/mL |
| 0.10～1.00 | 0.4 | 250 | 5.00 | 25 |
| 1.00～5.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 50 |
| 5.00～10.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 50 |
| 10.00～30.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 50 |

前处理样品溶解方法原研究报告中两方法一致。

2.1.3.2补充统一样品涵盖方法规定的测定范围

采用加标合成的方法来实现30%测定上限的统一样品制备。选择4#和5#统一样品在称样时准确加入定量优级纯磷酸二氢钾（KH2PO4）试剂合成6#和7#统一样品，合成方法见下表29。

表29 合成统一样称样量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 合成统一样品编号 | 4#统一样品加入量/g | 5#统一样品加入量/g | 磷酸二氢钾试剂加入量/g |
| 6# | 0.1000 | \ | 0.0320 |
| 7# | \ | 0.1000 | 0.0140 |

2.1.3.3 精密度试验

采用方法1对6#和7#合成统一样品进行精+密度试验。结果见下表30。

表30 方法1补充精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 6# | 30.104、30.528、30.265、29.992、30.284、30.467 、30.353、30.686、30.542、30.518、30.385 | 30.375 | 0.204 | 0.673 |
| 7# | 29.747、29.895、29.764、30.121、29.883、30.251、29.731、29.964、30.012、30.215、29.878 | 29.951 | 0.182 | 0.61 |

采用方法2对2#、3#、4#、5#、6#、7#统一样品进行精密度试验，前处理称样量按上述表28称取。结果见表31。

表31 方法2补充精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 2# | 1.742、1.674、1.724、1.741、1.701、1.679、1.728、1.747、1.735、1.751、1.742 | 1.724 | 0.027 | 1.58 |
| 3# | 8.765、8.791、8.811、8.599、8.635、8.549、8.488、8.612、8.854、8.743、8.676 | 8.684 | 0.117 | 1.35 |
| 4# | 13.753、13.548、13.635、13.611、13.587、13.658、13.467、13.511、13.387、13.296、13.365 | 13.529 | 0.139 | 1.03 |
| 5# | 22.566、22.588、22.659、22.727、22.784、22.694、22.658、22.591、22.581、22.446、22.846 | 22.685 | 0.147 | 0.65 |
| 6# | 30.601、30.404、30.369、30.028、30.214、30.358、30.267、30.655、30.141、30.269、30.341 | 30.332 | 0.183 | 0.603 |
| 7# | 29.894、30.173、30.269、29.994、30.142、29.884、29.753、30.259、30.164、30.011、29.787 | 30.030 | 0.184 | 0.61 |

2.1.3.4 补充试验结论

2.1.3.4.1 方法2按方法1 的称样量进行统一，经精密度试验，精密度结果良好。

2.1.3.4.2 合成30%左右测定上限的样品，经精密度试验，精密度良好。

2.2 验证数据结果分析

2.2.1 原始数据统计

包头稀土研究院对各验证单位反馈数据进行均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并进行格拉布斯检验、等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见数据统计报告。

2.2.2 对于岐离和离群数据的分析

试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：参照GB/T 6379.2-2004《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》先进行格拉布斯检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大或最小的平均值经检验为离群值，则将其剔除，对剩下的平均值重复进行检验；再进行柯克伦检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大标准差经检验判断为离群值后，将其进行剔除，对剩下的数据再次进行柯克伦检验。

2.2.3 重复性限和再现性限计算

试验中磷铋钼蓝分光光度法、电感耦合等离子发射光谱法分别对多个水平统一样的所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见附件数据统计报告。

四 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五 效益展望

与GB/T 18114.9-2010相比，修订标准实施后，新增分析方法电感耦合等离子体发射光谱法以及优化后的磷铋钼蓝分光光度法可显著降低方法测定下限，能够进一步拓展方法适用范围，可以更广泛地应用于稀土精矿生产、贸易活动，为生产工艺调整、产品质量控制提供数据支撑，具有深远的社会效益和一定的经济效益。

六 采用国际标准和国外先进标准的情况

经检索查阅，尚未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九 标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十 贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后增加了电感耦合等离子体发射光谱法，适用于稀土精矿中五氧化二磷量的测定。建议相关生产单位和检测机构积极组织对修订标准的培训和宣贯，同时可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十二 废止现行相关标准的建议

建议在本标准发布实施之日起，代替GB/T 18114.9-2010《稀土精矿化学分析法 第9部分：五氧化二磷量地测定 磷铋钼蓝分光光度法》。

十三 其他应予说明的事项

无。

附件A：方法1精密度数据统计

附件B：方法2精密度数据统计

包头稀土研究院

2024年11月

**附件A：方法1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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.276 | 1.837 | 8.736 | 13.291 | 22.584 | 30.104 | 29.747 |
| 0.309 | 1.766 | 8.723 | 13.214 | 22.521 | 30.528 | 29.895 |
| 0.312 | 1.786 | 8.776 | 13.206 | 22.632 | 30.265 | 29.764 |
| 0.302 | 1.775 | 8.654 | 13.305 | 22.768 | 29.992 | 30.121 |
| 0.289 | 1.746 | 8.708 | 13.403 | 22.712 | 30.284 | 29.883 |
| 0.284 | 1.760 | 8.399 | 13.414 | 22.837 | 30.467 | 30.251 |
| 0.290 | 1.721 | 8.579 | 13.561 | 22.589 | 30.353 | 29.731 |
| 0.289 | 1.696 | 8.596 | 13.569 | 22.629 | 30.686 | 29.964 |
| 0.298 | 1.801 | 8.662 | 13.375 | 22.591 | 30.542 | 30.012 |
| 0.304 | 1.698 | 8.604 | 13.473 | 22.579 | 30.518 | 30.215 |
| 0.293 | 1.772 | 8.546 | 13.511 | 22.616 | 30.385 | 29.878 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.295 | 1.722 | 8.649 | 13.397 | -- | 30.614 | -- |
| 0.299 | 1.763 | 8.732 | 13.541 | -- | 30.351 | -- |
| 0.312 | 1.826 | 8.713 | 13.614 | -- | 30.607 | -- |
| 0.291 | 1.709 | 8.617 | 13.317 | -- | 30.847 | -- |
| 0.287 | 1.813 | 8.794 | 13.521 | -- | 30.541 | -- |
| 0.302 | 1.834 | 8.814 | 13.302 | -- | 30.637 | -- |
| 0.311 | 1.783 | 8.805 | 13.294 | -- | 30.597 | -- |
| 0.289 | 1.819 | 8.711 | 13.334 | -- | 30.264 | -- |
| 0.294 | 1.794 | 8.624 | 13.597 | -- | 30.603 | -- |
| 0.299 | 1.799 | 8.789 | 13.471 | -- | 30.389 | -- |
| 0.303 | 1.786 | 8.701 | 13.602 | -- | 30.659 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.293 | 1.792 | 8.819 | 13.345 | 22.712 | 30.540 | 30.200 |
| 0.294 | 1.810 | 8.875 | 13.386 | 22.683 | 30.078 | 30.088 |
| 0.297 | 1.792 | 8.867 | 13.425 | 22.756 | 30.128 | 29.588 |
| 0.290 | 1.792 | 8.869 | 13.373 | 22.662 | 30.245 | 29.706 |
| 0.288 | 1.782 | 8.835 | 13.422 | 22.654 | 30.332 | 30.112 |
| 0.283 | 1.759 | 8.809 | 13.424 | 22.714 | 30.224 | 29.826 |
| 0.285 | 1.802 | 8.872 | 13.352 | 22.723 | 30.218 | 29.924 |
| 0.281 | 1.815 | 8.838 | 13.482 | 22.682 | 30.115 | 29.755 |
| 0.297 | 1.801 | 8.821 | 13.463 | 22.662 | 30.256 | 30.010 |
| 0.291 | 1.806 | 8.822 | 13.401 | 22.723 | 30.192 | 30.112 |
| 0.295 | 1.802 | 8.801 | 13.421 | 22.766 | 30.246 | 29.699 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.298 | 1.789 | 8.718 | 13.310 | 22.653 | 30.055 | 30.213 |
| 0.298 | 1.795 | 8.783 | 13.298 | 22.642 | 29.993 | 29.699 |
| 0.299 | 1.795 | 8.734 | 13.298 | 22.664 | 30.051 | 30.152 |
| 0.301 | 1.795 | 8.724 | 13.298 | 22.653 | 30.690 | 30.058 |
| 0.299 | 1.801 | 8.729 | 13.287 | 22.642 | 30.564 | 30.111 |
| 0.292 | 1.784 | 8.724 | 13.344 | 22.563 | 30.287 | 30.146 |
| 0.294 | 1.784 | 8.686 | 13.344 | 22.551 | 30.582 | 30.000 |
| 0.292 | 1.784 | 8.734 | 13.344 | 22.619 | 30.126 | 29.340 |
| 0.294 | 1.784 | 8.718 | 13.344 | 22.608 | 30.418 | 29.696 |
| 0.294 | 1.801 | 8.729 | 13.344 | 22.619 | 30.775 | 29.798 |
| 0.296 | 1.801 | 8.734 | 13.275 | 22.619 | 30.196 | 29.604 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.302 | 1.894 | 8.865 | 13.385 | 22.841 | 30.651 | 29.941 |
| 0.284 | 1.845 | 8.711 | 13.389 | 22.799 | 30.014 | 29.743 |
| 0.303 | 1.746 | 8.692 | 13.391 | 22.824 | 30.451 | 29.712 |
| 0.313 | 1.794 | 8.690 | 13.391 | 22.723 | 30.457 | 29.644 |
| 0.298 | 1.793 | 8.692 | 13.396 | 22.642 | 30.690 | 30.121 |
| 0.298 | 1.792 | 8.690 | 13.389 | 22.821 | 30.594 | 29.952 |
| 0.285 | 1.792 | 8.845 | 13.389 | 22.821 | 30.524 | 29.987 |
| 0.285 | 1.798 | 8.911 | 13.389 | 22.837 | 30.373 | 30.221 |
| 0.285 | 1.798 | 8.708 | 13.391 | 22.689 | 30.415 | 29.988 |
| 0.291 | 1.798 | 8.706 | 13.385 | 22.823 | 30.129 | 29.991 |
| 0.287 | 1.798 | 8.704 | 13.385 | 22.819 | 30.599 | 30.014 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.305 | 1.702 | 8.715 | 13.250 | 22.506 | 29.965 | 29.685 |
| 0.313 | 1.770 | 8.816 | 13.450 | 22.645 | 30.196 | 29.796 |
| 0.304 | 1.745 | 8.712 | 13.200 | 22.614 | 30.463 | 30.256 |
| 0.301 | 1.772 | 8.675 | 13.450 | 22.545 | 30.244 | 30.350 |
| 0.282 | 1.782 | 8.645 | 13.160 | 22.514 | 30.106 | 30.009 |
| 0.291 | 1.756 | 8.843 | 13.180 | 22.498 | 30.366 | 29.975 |
| 0.275 | 1.762 | 8.847 | 13.410 | 22.685 | 30.580 | 30.275 |
| 0.300 | 1.720 | 8.685 | 13.415 | 22.514 | 30.112 | 30.162 |
| 0.289 | 1.725 | 8.695 | 13.495 | 22.415 | 30.055 | 30.369 |
| 0.282 | 1.736 | 8.590 | 13.287 | 22.439 | 30.309 | 30.078 |
| 0.306 | 1.737 | 8.485 | 13.478 | 22.498 | 30.224 | 29.856 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.291 | 1.745 | 8.751 | 13.375 | 22.440 | 30.223 | 29.991 |
| 0.299 | 1.755 | 8.725 | 13.417 | 22.418 | 30.328 | 29.885 |
| 0.289 | 1.785 | 8.736 | 13.482 | 22.421 | 30.365 | 29.866 |
| 0.293 | 1.741 | 8.721 | 13.358 | 22.533 | 30.285 | 30.022 |
| 0.295 | 1.766 | 8.858 | 13.426 | 22.642 | 30.194 | 29.976 |
| 0.298 | 1.772 | 8.722 | 13.437 | 22.528 | 30.422 | 30.191 |
| 0.290 | 1.791 | 8.707 | 13.401 | 22.549 | 30.347 | 29.834 |
| 0.292 | 1.749 | 8.711 | 13.422 | 22.641 | 30.426 | 29.964 |
| 0.296 | 1.750 | 8.787 | 13.460 | 22.484 | 30.484 | 30.112 |
| 0.294 | 1.752 | 8.702 | 13.445 | 22.565 | 30.478 | 30.185 |
| 0.294 | 1.762 | 8.774 | 13.458 | 22.554 | 30.362 | 29.897 |

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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.295 | 1.760 | 8.635 | 13.393 | 22.642 | 30.375 | 29.951 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.298 | 1.786 | 8.723 | 13.454 | -- | 30.555 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.290 | 1.796 | 8.839 | 13.408 | 22.703 | 30.234 | 29.911 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.296 | 1.792 | 8.728 | 13.317 | 22.621 | 30.340 | 29.892 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.294 | 1.804 | 8.747 | 13.389 | 22.785 | 30.445 | 29.938 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.295 | 1.746 | 8.701 | 13.343 | 22.534 | 30.238 | 30.074 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.294 | 1.761 | 8.745 | 13.426 | 22.525 | 30.356 | 29.993 |

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 | 水平7 |
| 包头稀土研究院 | 0.0110 | 0.0428 | 0.1065 | 0.1286 | 0.0933 | 0.2045 | 0.1819 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0083 | 0.0406 | 0.0719 | 0.1286 | -- | 0.1635 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.0055 | 0.0154 | 0.0273 | 0.0427 | 0.0379 | 0.1249 | 0.2070 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.0031 | 0.0073 | 0.0226 | 0.0273 | 0.0364 | 0.2795 | 0.2819 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.0097 | 0.0371 | 0.0832 | 0.0033 | 0.0680 | 0.2114 | 0.1741 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.0121 | 0.0248 | 0.1087 | 0.1289 | 0.0831 | 0.1823 | 0.2313 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.0032 | 0.0163 | 0.0463 | 0.0371 | 0.0784 | 0.0952 | 0.1243 |

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 |
| Smax实验室 | 包头华美稀土高科有限公司 | 包头稀土研究院 | 包头华美稀土高科有限公司 | 包头华美稀土高科有限公司 | 包头稀土研究院 | 厦门稀土材料研究所 | 厦门稀土材料研究所 |
| Smax值 | 0.0121 | 0.0428 | 0.108675 | 0.128915 | 0.093343 | 0.2795 | 0.2819 |
| ∑S2 | 0.00048 | 0.000604 | 0.03866 | 0.05367 | 0.02914 | 0.2491 | 0.2546 |
| C | 0.3072 | 0.3040 | 0.3055 | 0.3096 | 0.2990 | 0.3135 | 0.3121 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | C0.05，7，11=0.3154 C0.01，7，11=0.3616 C0.05，6，11=0.3568 C0.01，6，11=0.4080 | | | | | | |

柯克伦检验的结果表明，所有实验室的所有水平均为正确值，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 | 水平7 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.295 | 1.778 | 8.731 | 13.390 | 22.635 | 30.363 | 29.960 |
| 均值的标准差 | 0.0025 | 0.0221 | 0.0610 | 0.0469 | 0.0998 | 0.1131 | 0.0659 |
| 最大均值 | 0.298 | 1.804 | 8.839 | 13.454 | 22.785 | 30.555 | 30.074 |
| 最小均值 | 0.290 | 1.746 | 8.635 | 13.317 | 22.525 | 30.234 | 29.892 |
| Gmax | 1.500 | 1.201 | 1.768 | 1.357 | 1.505 | 1.698 | 1.734 |
| Gmin | 1.742 | 1.440 | 1.577 | 1.558 | 1.103 | 1.144 | 1.025 |
| G临界值 | G0.05，7=2.139 G0.01，7=2.020 G0.05，6=1.973 G0.01，6=1.887 | | | | | | |

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 |
| 总平均值 | 0.295 | 1.778 | 8.731 | 13.390 | 22.635 | 30.363 | 29.960 |
| T1 | 22.689 | 136.895 | 672.289 | 1031.028 | 1493.915 | 2337.975 | 1977.346 |
| T2 | 6.687 | 243.391 | 5869.872 | 13805.698 | 33814.952 | 70989.076 | 59241.270 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 66 | 77 | 66 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 726 | 847 | 726 |
| T5 | 0.00480 | 0.06036 | 0.38664 | 0.53672 | 0.29140 | 2.4913 | 2.5455 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 6 | 7 | 6 |
| Sr2 | 0.0000686 | 0.000862 | 0.00552 | 0.00767 | 0.00486 | 0.0356 | 0.0425 |
| SL2 | 0.0000197 | 0.0000994 | 0.00101 | 0.00324 | 0.000875 | 0.00303 | 0.00349 |
| SR2 | 0.0000883 | 0.000962 | 0.00653 | 0.0109 | 0.00573 | 0.0387 | 0.040 |
| Sr | 0.00828 | 0.0294 | 0.0743 | 0.0876 | 0.0697 | 0.189 | 0.206 |
| SR | 0.00940 | 0.0310 | 0.0808 | 0.104 | 0.0757 | 0.197 | 0.215 |
| r | 0.024 | 0.083 | 0.209 | 0.246 | 0.196 | 0.529 | 0.577 |
| R | 0.027 | 0.087 | 0.227 | 0.293 | 0.212 | 0.551 | 0.599 |

**附件B：方法2精密度数据统计**

**1、**各实验室实验数据

表B.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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.304 | 1.753 | 8.755 | 13.742 | 22.591 | 30.601 | 29.894 |
| 0.291 | 1.714 | 8.821 | 13.621 | 22.731 | 30.404 | 30.173 |
| 0.284 | 1.688 | 8.589 | 13.598 | 22.689 | 30.369 | 30.269 |
| 0.293 | 1.669 | 8.498 | 13.488 | 22.654 | 30.028 | 29.994 |
| 0.285 | 1.732 | 8.622 | 13.394 | 22.588 | 30.214 | 30.142 |
| 0.304 | 1.765 | 8.884 | 13.291 | 22.574 | 30.358 | 29.884 |
| 0.294 | 1.741 | 8.773 | 13.366 | 22.437 | 30.267 | 29.753 |
| 0.289 | 1.722 | 8.666 | 13.628 | 22.831 | 30.655 | 30.259 |
| 0.287 | 1.718 | 8.589 | 13.512 | 22.793 | 30.141 | 30.164 |
| 0.294 | 1.684 | 8.632 | 13.641 | 22.666 | 30.269 | 30.011 |
| 0.308 | 1.731 | 8.788 | 13.588 | 22.569 | 30.341 | 29.787 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.295 | 1.791 | 8.896 | 13.602 | -- | 30.578 | -- |
| 0.296 | 1.811 | 8.784 | 13.463 | -- | 30.617 | -- |
| 0.295 | 1.818 | 8.749 | 13.649 | -- | 30.552 | -- |
| 0.299 | 1.791 | 8.618 | 13.742 | -- | 30.498 | -- |
| 0.294 | 1.792 | 8.968 | 13.866 | -- | 30.606 | -- |
| 0.294 | 1.802 | 8.724 | 13.622 | -- | 30.495 | -- |
| 0.301 | 1.821 | 8.602 | 13.827 | -- | 30.593 | -- |
| 0.303 | 1.818 | 8.771 | 13.481 | -- | 30.846 | -- |
| 0.304 | 1.795 | 8.757 | 13.584 | -- | 30.496 | -- |
| 0.296 | 1.784 | 8.868 | 13.566 | -- | 30.594 | -- |
| 0.301 | 1.788 | 8.958 | 13.770 | -- | 30.617 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.314 | 1.719 | 8.691 | 13.455 | 22.578 | 30.299 | 29.767 |
| 0.308 | 1.733 | 8.642 | 13.387 | 22.631 | 30.099 | 30.217 |
| 0.321 | 1.738 | 8.675 | 13.398 | 22.856 | 30.324 | 30.092 |
| 0.318 | 1.713 | 8.722 | 13.423 | 22.802 | 30.274 | 29.792 |
| 0.320 | 1.752 | 8.577 | 13.426 | 22.781 | 30.423 | 30.196 |
| 0.315 | 1.758 | 8.748 | 13.411 | 22.846 | 30.274 | 29.942 |
| 0.311 | 1.728 | 8.649 | 13.406 | 22.768 | 30.249 | 29.996 |
| 0.309 | 1.724 | 8.723 | 13.395 | 22.701 | 30.234 | 30.121 |
| 0.306 | 1.723 | 8.713 | 13.379 | 22.702 | 30.359 | 30.221 |
| 0.312 | 1.726 | 8.638 | 13.403 | 22.591 | 30.359 | 30.046 |
| 0.322 | 1.741 | 8.725 | 13.414 | 22.928 | 30.160 | 29.746 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.289 | 1.757 | 8.734 | 13.519 | 22.753 | 30.300 | 29.856 |
| 0.279 | 1.693 | 8.781 | 13.386 | 22.646 | 29.999 | 29.681 |
| 0.285 | 1.730 | 8.660 | 13.386 | 22.625 | 30.539 | 30.061 |
| 0.288 | 1.719 | 8.628 | 13.207 | 22.646 | 29.993 | 29.708 |
| 0.284 | 1.735 | 8.734 | 13.441 | 22.743 | 30.444 | 29.873 |
| 0.286 | 1.759 | 8.660 | 13.386 | 22.674 | 30.498 | 30.485 |
| 0.280 | 1.749 | 8.602 | 13.419 | 22.717 | 30.131 | 29.998 |
| 0.289 | 1.741 | 8.544 | 13.285 | 22.706 | 30.480 | 30.244 |
| 0.287 | 1.762 | 8.739 | 13.419 | 22.609 | 30.249 | 30.162 |
| 0.284 | 1.746 | 8.670 | 13.452 | 22.663 | 29.948 | 30.007 |
| 0.279 | 1.693 | 8.734 | 13.486 | 22.678 | 30.173 | 29.851 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.270 | 1.743 | 8.798 | 13.327 | 22.839 | 30.451 | 29.858 |
| 0.274 | 1.767 | 8.837 | 13.227 | 22.861 | 30.147 | 30.421 |
| 0.270 | 1.717 | 8.661 | 13.567 | 22.841 | 30.186 | 30.330 |
| 0.272 | 1.758 | 8.709 | 13.487 | 22.622 | 30.649 | 30.108 |
| 0.274 | 1.756 | 8.893 | 13.587 | 22.839 | 30.359 | 30.349 |
| 0.270 | 1.757 | 8.748 | 13.387 | 22.795 | 30.600 | 30.443 |
| 0.270 | 1.739 | 8.743 | 13.567 | 22.788 | 30.534 | 30.400 |
| 0.274 | 1.718 | 8.773 | 13.587 | 22.694 | 30.361 | 30.083 |
| 0.274 | 1.782 | 8.798 | 13.467 | 22.812 | 30.215 | 30.365 |
| 0.273 | 1.755 | 8.785 | 13.321 | 22.824 | 30.481 | 30.284 |
| 0.275 | 1.743 | 8.906 | 13.493 | 22.836 | 30.510 | 30.126 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.282 | 1.748 | 8.523 | 13.392 | 22.365 | 30.526 | 30.256 |
| 0.288 | 1.815 | 8.559 | 13.315 | 22.286 | 30.658 | 30.386 |
| 0.283 | 1.758 | 8.589 | 13.526 | 22.536 | 30.396 | 29.986 |
| 0.295 | 1.768 | 8.647 | 13.592 | 22.485 | 30.496 | 30.298 |
| 0.284 | 1.759 | 8.669 | 13.526 | 22.569 | 30.730 | 30.155 |
| 0.282 | 1.768 | 8.680 | 13.524 | 22.618 | 30.308 | 30.575 |
| 0.302 | 1.795 | 8.670 | 13.504 | 22.578 | 30.298 | 30.278 |
| 0.282 | 1.708 | 8.644 | 13.504 | 22.638 | 30.252 | 30.156 |
| 0.295 | 1.756 | 8.670 | 13.452 | 22.468 | 30.405 | 30.244 |
| 0.301 | 1.748 | 8.640 | 13.489 | 22.596 | 30.385 | 30.523 |
| 0.295 | 1.768 | 8.560 | 13.457 | 22.675 | 30.314 | 30.002 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.296 | 1.802 | 8.911 | 13.463 | 22.656 | 30.481 | 30.104 |
| 0.292 | 1.762 | 8.669 | 13.455 | 22.648 | 30.424 | 29.985 |
| 0.284 | 1.756 | 8.684 | 13.484 | 22.689 | 30.349 | 30.258 |
| 0.282 | 1.784 | 8.604 | 13.422 | 22.546 | 30.228 | 29.988 |
| 0.286 | 1.744 | 8.789 | 13.488 | 22.684 | 30.296 | 30.102 |
| 0.284 | 1.762 | 8.639 | 13.465 | 22.732 | 30.252 | 30.206 |
| 0.284 | 1.722 | 8.605 | 13.374 | 22.613 | 30.464 | 30.151 |
| 0.279 | 1.728 | 8.656 | 13.466 | 22.701 | 30.431 | 30.262 |
| 0.290 | 1.785 | 8.779 | 13.495 | 22.636 | 30.321 | 30.214 |
| 0.285 | 1.746 | 8.726 | 13.363 | 22.647 | 30.279 | 29.899 |
| 0.299 | 1.739 | 8.764 | 13.392 | 22.622 | 30.466 | 29.987 |

表B.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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.294 | 1.720 | 8.692 | 13.534 | 22.648 | 30.3315 | 30.0300 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.298 | 1.801 | 8.790 | 13.652 | -- | 30.590 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.314 | 1.732 | 8.682 | 13.409 | 22.744 | 30.278 | 30.012 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.285 | 1.735 | 8.681 | 13.399 | 22.678 | 30.250 | 29.993 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.272 | 1.749 | 8.786 | 13.456 | 22.796 | 30.408 | 30.252 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.290 | 1.763 | 8.623 | 13.480 | 22.529 | 30.434 | 30.260 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.287 | 1.757 | 8.711 | 13.442 | 22.652 | 30.363 | 30.105 |

表B.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 | 水平7 |
| 包头稀土研究院 | 0.0081 | 0.0296 | 0.1189 | 0.1370 | 0.1125 | 0.1830 | 0.1838 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0037 | 0.0136 | 0.1223 | 0.1337 | -- | 0.0976 | -- |
| 江西金世纪新材料股份有限公司 | 0.0055 | 0.0139 | 0.0512 | 0.0209 | 0.1138 | 0.0925 | 0.1798 |
| 厦门稀土材料研究所 | 0.0038 | 0.0244 | 0.0711 | 0.0882 | 0.0469 | 0.2187 | 0.2388 |
| 包头稀土新材料技术研发中心 | 0.0020 | 0.0195 | 0.0733 | 0.1239 | 0.0730 | 0.1696 | 0.1835 |
| 包头华美稀土高科有限公司 | 0.0079 | 0.0271 | 0.0551 | 0.0750 | 0.1189 | 0.1538 | 0.1870 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.0062 | 0.0250 | 0.0933 | 0.0471 | 0.0502 | 0.0933 | 0.1252 |

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B.4。

表B.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 |
| Smax实验室 | 包头稀土研究院 | 包头稀土研究院 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 包头稀土研究院 | 包头华美稀土高科有限公司 | 厦门稀土材料研究所 | 厦门稀土材料研究所 |
| Smax值 | 0.00813 | 0.02964 | 0.12234 | 0.13697 | 0.11885 | 0.21872 | 0.23882 |
| ∑S2 | 0.000229 | 0.00359 | 0.0539 | 0.0680 | 0.0498 | 0.1606 | 0.2075 |
| C | 0.2892 | 0.2444 | 0.2777 | 0.2757 | 0.2838 | 0.2980 | 0.2749 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | C0.05，7，11=0.3154 C0.01，7，11=0.3616 C0.05，6，11=0.3568 C0.01，6，11=0.4080 | | | | | | |

柯克伦检验的结果表明，所有实验室的所有水平均为正确值，无歧离值，无离群值。

2.2 格拉布斯检验

表B.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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.291 | 1.751 | 8.709 | 13.482 | 22.674 | 30.379 | 30.109 |
| 均值的标准差 | 0.0129 | 0.0267 | 0.0604 | 0.0876 | 0.0917 | 0.1139 | 0.1201 |
| 最大均值 | 0.314 | 1.801 | 8.790 | 13.652 | 22.796 | 30.590 | 30.260 |
| 最小均值 | 0.272 | 1.720 | 8.623 | 13.399 | 22.529 | 30.250 | 29.993 |
| Gmax | 1.762 | 1.876 | 1.341 | 1.943 | 1.322 | 1.853 | 1.259 |
| Gmin | 1.482 | 1.170 | 1.435 | 0.946 | 1.590 | 1.132 | 0.961 |
| G临界值 | G0.05，7=2.139 G0.01，7=2.020 G0.05，6=1.973 G0.01，6=1.887 | | | | | | |

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B.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 |
| 总平均值 | 0.292 | 1.751 | 8.710 | 13.482 | 22.674 | 30.379 | 30.109 |
| T1 | 22.443 | 134.823 | 670.629 | 1038.089 | 1496.506 | 2339.199 | 1987.174 |
| T2 | 6.543 | 236.082 | 5841.53 | 13995.43 | 33932.47 | 71063.16 | 59831.54 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 66 | 77 | 66 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 726 | 847 | 726 |
| T5 | 0.00228 | 0.0359 | 0.539 | 0.680 | 0.498 | 1.606 | 2.075 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 6 | 7 | 6 |
| Sr2 | 0.0000326 | 0.000513 | 0.00770 | 0.00972 | 0.00830 | 0.0230 | 0.0346 |
| SL2 | 0.0000191 | 0.000166 | 0.0101 | 0.00304 | 0.00287 | 0.000198 | 0.00286 |
| SR2 | 0.0000518 | 0.000679 | 0.0178 | 0.0128 | 0.0112 | 0.0232 | 0.0375 |
| Sr | 0.00571 | 0.0227 | 0.0877 | 0.0986 | 0.0911 | 0.152 | 0.186 |
| SR | 0.00720 | 0.0261 | 0.133 | 0.113 | 0.106 | 0.153 | 0.194 |
| r | 0.016 | 0.064 | 0.246 | 0.277 | 0.256 | 0.425 | 0.521 |
| R | 0.021 | 0.073 | 0.374 | 0.317 | 0.296 | 0.426 | 0.542 |