《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定 》

（行业标准）

**编制说明**

《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定 》

编制组

2025年3月26日

稀土行业标准《稀土硫化物分析方法 第1部分：硫含量的测定》

编制说明（预审稿）

**一、工作简况**

**（一）任务来源**

2024年10月15日，根据全国稀土标准化技术委员会下发《关于印发<钕铁硼焙烧再生原料>等24项国家、行业、中国有色工业协会标准和行业标准外文版计划任务落实会议纪要的通知》要求（稀土标委[2024]49号），行业标准《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》起草工作计划下达，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，项目计划编号为2024-0942T-XB，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、虔东稀土集团股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院、四川省乐山锐丰冶金有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心共七家单位共同编制。

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起草过程中，负责提出标准起草的试验方案、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。

虔东稀土集团股份有限公司是本项目的一验单位。该公司专业从事稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团。公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土资源回收、稀土加工设备制造等生产线。公司先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等新产品的研制和开发。公司一直致力于标准化工作研究，制修订了多项国、行标准及验证工作。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

有研稀土新材料股份有限公司是本项目的一验单位。有研稀土主要从事稀土资源开发利用、稀土材料及应用的研究开发与生产，拥有从稀土矿山到稀土功能材料的完整产业链。累计开发了400余项稀土技术成果，获得国家及省部级科技奖170余项，申请发明专利900余件，获得授权发明专利500余件，向国内外转让技术或专利授权许可使用170多项次，为中国稀土工业体系做出了突出贡献。有研稀土牵头/参与制定了60多项稀土国际标准/国家标准/行业标准。多次参与制修订国务院新闻办、中国工程院科技咨询项目等稀土政策以及重点报告。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司是本项目的二验单位。该单位承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。共提交科研成果2900多项，获国家级科技成果奖20余项，省部级以上科技成果奖320多项。该单位是国际标准化组织电子探针分析技术委员会主席单位,并承担SC2秘书处工作；是全国有色金属标准化技术委员会和全国稀土标准化技术委员会成员单位。标准研究团队配备15人的专业化技术人员，具有丰富的有色金属、地质、稀土等分析方法研究工作基础和标准化研究工作经验，近5年来主持完成3项国际标准制修定工作，完成45项国家标准，49项行业标准的制修定工作，在研国家及行业标准16项，为本项目的完成提供坚实的标准制定工作基础。该单位完成验证提供验证报告及意见，提供了精密度数。

四川省乐山锐丰冶金有限公司是本项目的二验单位。四川省乐山锐丰冶金有限公司是集产品研发、生产为一体的稀土深加工企业。拥有完善的质检、管理体系。主要生产稀土氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉等产品，品销往多个地区和国家。公司通过了ISO9001质量、ISO14001环境、OHSAS18001职业健康安全和ISO5001能源管理体系认证；获得国家“稀土生产指令性计划”；被纳入国家工信部稀土行业准入公告；并加入中国稀土行业协会、全国稀土标准化技术委员会，主持并参与多项稀土产品标准的制定工作，并荣获多项全国稀土标准化技术委员会技术标准优秀奖和中国有色金属工业科学技术奖；中心获中国合格评定国家认可委员会实验室认可；中国稀土行业协会会员单位、国家技术标准创新基地（稀土）理事单位。该单位完成验证提供验证报告及意见，提供了精密度数。

中国北方稀土高科技股份有限公司是本项目的二验单位。公司是世界最大的稀土生产、科研和贸易基地，是我国稀土行业第一家上市公司。其“白云鄂博”牌商标、“物华”牌商标为国家驰名商标。被评为“内蒙古自治区主席质量奖”。公司主要生产经营稀土原料产品、稀土功能材料产品和稀土应用产品。北方稀土拥有稀土冶炼、功能材料、深加工应用产品的完整产业链，是跨地区、跨所有制、多领域的高科技企业集团。北方稀土可生产各类稀土产品11个大类、50余种、近千个规格。目前，稀土原料产能位居全球第一；磁性材料合金产能居全球第一。北方产业结构不断优化，初步构建起由规模速度型粗放增长向质量效益型集约增长转变的企业发展新模式。该单位完成验证提供验证报告及意见，提供了精密度数。

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心是本项目的二验单位。中心开发区拥有CNAS资质四大类42小类439项参数，省级CMA资质七大类103小类1211项参数；高新区分支机构拥有CNAS资质三大类23小类82项参数，省级CMA资质三大类30小类168项参数。中心省级资质认定1367个参数，CNAS认可544个参数，中心能力按国家中心要求达到90%以上的覆盖率。中心主导制定国家标准6项、行业标准2项、地方标准7项；参与制定国际标准3项、国家标准30项、行业标准19项、地方标准6项、团体标准3项；助推企业制定国家、行业标准90多项。获得全国稀土标准化委员会技术标准优秀奖8项，中国有色金属工业协会标准优秀奖3项，荣获首届江西省标准化创新贡献奖项目奖二等奖1项。该单位完成验证提供验证报告及意见，提供了精密度数。

在上述起草及验证单位的共同努力下，XB/T 《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》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 | 负责方法1的起草，方法1的各阶段标准文本、编制说明、数据统计报告的编写及相关工作的组织协调 |
| 刘丹娜 | 负责方法2的起草，方法2的各阶段标准文本、编制说明、数据统计报告的编写及相关工作的组织协调 |
| 张丽伟、邢嵘嵘 | 协助完成方法1起草实验，协助完成精密度实验数据 |
| 田世艳、徐艳艳 | 协助完成方法2起草实验，协助完成精密度实验数据 |
| 温斌、魏晖、刘芳、王东杰、秦丽、闫晨、朱霓 | 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 |
| 唐莉福、陈冲、徐宁、王芳、尹昌慧、边敏娟、刘艳 | 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**

稀土硫化物包括硫化稀土及硫氧化稀土。稀土硫化物具有复杂的晶体结构和独特的光、电、磁性能，随着稀土应用领域的拓展，市场需求越来越大。根据国标委《2021 年全国标准化工作要点》，为了更好适应稀土行业变化，完善稀土材料分析测试技术和标准体系，根据新的行业和市场需求，制定《稀土硫化物化学分析方法 第1部分 硫含量的测定》可为稀土硫化物产品的选冶工艺控制、贸易提供更好的技术保障。因此，有必要补充至现行标准。

**2、可行性简述**

目前，测定常量的硫含量的方法有重量法、容量法、高频—红外吸收法等，不同的方法的适用范围不同，样品不同，需要选择的条件也不同。且由于稀土硫化物产业发展快速，其应用范围越来越广，分析方法也需快速跟进。如果每一种稀土硫化物都建立一套分析方法会造成分析方法的重复，同时也给方法的使用者造成诸多不便，因此需要建立一个长时间有效、适用各类硫化物统一的方法。将现有方法进行整合，制定是最直接、最快速、最有效的途径，同时对我国标准体系的完善也具有重要意义。

**（四）主要工作过程**

**1、预研阶段**

稀土硫化物中硫主要以负二价的形式存在，还有少量的以硫单质及以亚硫酸根、硫酸根形式存在。产品标准中硫含量的检测方法为负二价硫含量的检测，目前以产品标准中的检测方法为判定依据。下游暂无对于稀土硫化物中硫价态的限定。针对稀土硫化物中不同梯度的硫含量，包头稀土研究院经文献检索、标准查阅，分别制定了重量法、容量法的研究方案并开展相关实验，初步形成相应分析方法。

**2、立项阶段**

包头稀土研究院和包头市宏博特科技有限责任公司于2023年9月向全国稀土标准化技术委员会秘书处提交《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》行业标准项目建议书、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工业和信息化部备案。

全国稀土标准化技术委员会于2024年9月2日至9月4日召开了“2024年第六次稀土标准制修订工作会”，会议上对《稀土硫化物化学分析方法》、《稀土永磁材料区块链数据共享技术规范》、《稀土废渣、废水化学分析方法》等7项国家、行业标准计划进行任务落实。会议确定《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》负责起草单位为包头稀土研究院，虔东稀土集团股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院、四川省乐山锐丰冶金有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验6家单位参与起草。会议确定了项目的时间进度安排，2025年4月召开预审会。

**3、起草阶段**

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《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》行业标准研发小组。

2024年12月1日前，完成统一样的筛选、合成。

2024年12月1日-2025年1月7日，完成2种分析方法研究报告，并发送至各验证单位，同时邮寄稀土硫化物统一样。

2025年3月7日，验证单位返回验证报告，研发小组汇总、处理验证数据，根据验证单位意见完善分析方法。

各验证单位提出的技术意见见表2、表3。

表2 重量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 | 试样在马弗炉中熔融至红缨的时间不好观察判断，建议以试样750℃进入马弗炉后马弗炉升温至750℃后计时熔融时间10min~15min，并在中间取出摇动一次。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 2 | 步骤5.4.3 中滴加盐酸（3.7）使溶液变红后，这里使用盐酸（3.7）的体积在90mL~110 mL左右，导致溶液总体积在350 mL以上，溶液体积太大影响过滤速度，建议改用盐酸（3.6）（约用10mL~13mL）调至出现大量气泡淡橙色，此时pH2.0~2.4左右，再过量15 mL盐酸（3.7）此时pH1.20~1.5左右，既满足酸度要求，也减少了溶液体积。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 部分采纳已修改 | 若改为用盐酸（3.6）调至出现大量气泡淡橙色，淡橙色为过渡色不好观察把握，改为到红色 |
| 3 | 5.4.2 试料的分离过滤—“将坩埚至于300 mL烧杯中”，改为将坩埚置于300 mL烧杯中；试料的分离过滤—“待熔块完全进取后”，改为待熔块完全浸取后；6 分析结果的计算与表述—“m4—空白坩埚，单位为克（g）”，改为m4—空白坩埚的质量，单位为克（g）。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 4 | 5.4.3 硫酸根沉淀—“滴加盐酸（3.7）使溶液变红后”，该过程需滴加大量的盐酸（1+9），耗时长，操作繁琐，建议优化操作：如提高盐酸浓度，以减少酸用量并缩短滴加时间，确保结果的准确性。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已修改 |  |

表2 重量法验证单位意见汇总表 (续)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 5 | 5.4.3 硫酸根沉淀—“加热溶液至近沸，不断搅拌下，徐徐滴加10 mL热的氯化钡溶液（3.10），直至溶液上部澄清液不出现白色浑浊，再过量2 mL氯化钡溶液（3.10）”，在该试验步骤中，固定加入氯化钡溶液体积与观察终点之间存在矛盾，以及搅拌干扰判断，建议优化操作步骤：如先加入10mL氯化钡溶液，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充0.5mL直至无浑浊，最后过量加入2 mL ;或更改描述，如采用间歇搅拌方式，接近终点时停止搅拌以便观察。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 6 | 分析结果的计算与表述—式（1）为避免歧义建议改为如下：$$ω（S）=\frac{[\left(m\_{1}−m\_{2}\right)−(m\_{3}−m\_{4})]×0.1374}{m}×100$$ | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 7 | 文本中5.4.2中末尾体积不小于250 mL。应改为总体积不小于250 mL； | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 8 | 文中计算公式ω（S）= (m1-m2)-（m3-m4）)×0.1374/m×100应改为ω（S）=((m1-m2)-（m3-m4）)×0.1374/m×100 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 9 | 步骤5.4.3中加入1-2滴甲基红指示剂（3.9）后，滴加盐酸（3.7）使溶液变红，建议改为滴加盐酸（3.6）使溶液变红，可以缩短调整酸度的时间，减少溶液的总体积。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 10 | 步骤5.4.4洗涤，建议改为沉淀的过滤与洗涤。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳已修改 |  |

表3 容量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 | 标定硫代硫酸钠（5.2.8.2）时需指明临近终点加入淀粉前的颜色，如“近终点时加 3 mL淀粉溶液（5.2.7）”改为“当碘量瓶中液体变为浅黄色临近终点时，加 3 mL淀粉溶液（5.2.7）” | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已修改 |  |
| 2 | 第五个条件试验，探讨碘的加入量时，该过程使用的样品是2# 样品，请将3# 样品改为2# 样品；第七个条件试验，讨论共存元素干扰部分，请确认样品份数及重量； | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳已进行核对并修改 |  |

表3 容量法验证单位意见汇总表 (续)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 3 | 第八个条件试验，讨论方法准确度部分，建议引用ICP-OES及碳硫测试仪测S的参考方法。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳，已在研究报告中进行相关内容的补充 |  |
| 4 | 盐酸加入后反应时间的选择：加入盐酸后直接滴定结果偏低，摇动1min和2min结果比5min和 10min偏低，5min和 10min的结果稳定没有差别，建议选择摇动时间为5min。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳已修改 | 盐酸加入后反应时间的选择实验数据表明摇动时间1min到10min结果没有差别，但考虑不同人员摇动幅度不同导致反应时间有些许差别，综合考虑后选择摇动时间为5min。 |
| 5 | 通过碘标准溶液加入量的选择试验，选择碘标准溶液加入量为35.00mL时标准消耗量太大，建议将碘标准浓度增加为0.150 mol/L，加入量为25mL与0.1 mol/L加35.00mL进行对比，统一样的结果一致。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 不采纳 | 碘标准溶液浓度过高会加速碘的挥发。越高浓度的碘标准溶液贮存条件越为严格，为后续使用更加便捷故不增加碘标准溶液浓度。 |

2024年4月，通过发函形式对《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》（征求意见稿）进行意见征询，处理意见见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

**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：

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：本标准针对不同需求硫含量的稀土硫化物，提供了两种检测方法：重量法、容量法。这些方法不仅满足了多样化的检测需求，而且反映了检测技术的最新进展，适应了稀土产业的发展趋势。它们对推动国内稀土生产企业的技术进步及相关行业的技术提升，具有积极的促进作用。
3. 适用性：根据现行稀土硫化物产品标准指标要求结合稀土硫化物生产工艺，本标准制定了重量法和容量法两种方法，建立了一个长时间有效、适用各类稀土硫化物统一的方法，为实验室不同含量范围硫的稀土硫化物检测工作提供了多种分析方法，具有广泛应用的潜力。
4. 充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。
5. **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**

**本标准为起草标准，因此在标准的起草过程中主要对以下几个方面进行了确认：**

1. **测定方法**

本项目提出制定时，参考现有XB/T 519-2021《硫化铈》、XB/T 509-2019 《硫化镧铈》等标准附录中硫含量的测定方法，充分考虑稀土硫化物种类，结合不同稀土硫化物的特点及硫含量范围，优化完善原有容量法，同时建立重量法。形成一套操作流程简便、易于广泛实施的推荐性行业标准。此举旨在有效应对当前稀土硫化物检测领域内标准技术内容及方法存在的不足，并确保所制定的标准能够精准匹配对应的产品种类，从而推动稀土产业的健康、有序发展。

1. **适用范围**

XB/T 《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》适用于稀土硫化物中硫含量的测定。共包含2个方法：重量法（方法1）、容量法（方法2）。方法1为全硫含量的测定，测定范围（质量分数）：5.00 % ~ 35.00 %，方法2为负二价硫含量的测定，测定范围（质量分数）：5.00 % ~ 35.00 %。

**（二）主要试验和验证情况分析**

**方法1 重量法**

1 方法提要

试料经无水碳酸钠和过氧化钠熔融，热水浸取，碱分离镍、稀土等离子，滤液在pH1~3的酸性条件下，使用氯化钡溶液沉淀硫酸根，经过滤，洗涤后于800 ℃灼烧至恒重，计算转换硫酸钡质量为稀土硫化物中全硫含量。

2 条件实验

2.1 样品前处理条件实验

2.1.1 混合熔剂选择试验

考察不同混合熔剂的选择试验。将统一样3#分别用半熔融法的三种艾什卡试剂和熔融法的一种混合试剂，以不同的熔融升温方式进行试验，结果见表4，由表4可知，半熔融法中，用氧化锌和碳酸钠熔融，测定结果偏低；氧化锌、碳酸钠和高锰酸钾三种熔剂混合熔融，测定结果偏低，且瓷坩埚腐蚀严重，造成严重浪费；氧化镁和碳酸钠混和熔剂熔融，耗时较长，检测周期拉长。熔融法采用无水碳酸钠和过氧化钠混和熔剂熔融，无水碳酸钠可增加试料的松散性，使得氧与试料充分接触，过氧化钠的强氧化性使样品中所有价态的硫全部转化为可溶性硫酸盐，熔融效果最好，熔融时间最短。综上所述，选择无水碳酸钠和过氧化钠混和熔剂熔融试料。

表4 混合熔剂选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 混合熔剂 | 熔剂加入量/g | 坩埚 | 熔融方式 | 测定结果/% |
| 氧化镁+碳酸钠（1:2） | 6+2 | 刚玉坩埚 | 逐渐升温至780℃再熔融1h | 23.99 |
| 氧化锌+碳酸钠+高锰酸钾（10:10:1） | 2+5 | 刚玉坩埚 | 逐渐升温至780℃再熔融1h | 23.74 |
| 氧化锌+碳酸钠（2:3） | 6+2 | 刚玉坩埚 | 逐渐升温至780℃再熔融1h | 23.16 |
| 氧化锌+碳酸钠（2:3） | 6+2 | 刚玉坩埚 | 780℃直接熔融1h | 18.44 |
| 无水碳酸钠+过氧化钠（2:1） | 3+1.5 | 镍坩埚 | 逐渐升温至750℃再熔融15min | 23.86 |
| 无水碳酸钠+过氧化钠（2:1） | 3+1.5 | 镍坩埚 | 750℃直接熔融15min | 23.96 |
| 备注：三种艾什卡试剂熔剂加入量为称试料前加入混合熔剂质量+覆盖试料后混合熔剂质量。 |

2.1.2碱用量的选择试验

考察不同碱用量的选择试验。将统一样1#和5#置于30 mL镍坩埚，加入无水碳酸钠和过氧化钠的质量分别为2+1 g、3+1.5 g、3+2 g、4+2 g，摇动坩埚使试料散开，盖好坩埚盖，置于750℃马弗炉中，马弗炉炉温保持750℃，熔融10min~15min（中间取出摇动一次），取出稍冷。统一样1#和5#结果见表5，由表5可知，不同用量的碱，试验结果基本一致，但是加入1 g过氧化钠熔剂不易将样品全部覆盖，加入过多的过氧化钠对镍坩埚腐蚀严重。无水碳酸钠加入量少时提取时不易浸取，综合考虑，最终选择无水碳酸钠和过氧化钠的加入量为3+1.5 g。

表5 碱用量的选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 无水碳酸钠+过氧化钠/g | 2+1 | 3+1.5 | 3+2 | 4+2 |
| 测定值/% | 1# | 6.23 | 6.18 | 6.25 | 6.19 |
| 5# | 34.55 | 34.69 | 34.62 | 34.60 |

2.1.3 熔融温度选择试验

考察不同熔融温度的选择试验。将统一样3#置于30 mL镍坩埚，[盛有3 g碳酸钠]中，覆盖1.5 g过氧化钠，摇动坩埚使试料散开，盖好坩埚盖，由于过氧化钠的熔点为460℃且无水碳酸钠的熔点为851℃，所以分别置于500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃马弗炉中熔融，马弗炉炉温保持上述温度熔融10min~15min（中间取出摇动一次），取出稍冷。统一样3#结果见表6，由表6可知，不同熔融温度，试验结果基本一致，但是温度较低时，熔融后可见镍坩埚中有明显的未分解的熔剂，提取时该部分黏贴于镍坩埚壁上不易浸取，综合考虑，选取750℃为熔融温度。

表6 熔融温度选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔融温度/℃ | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 |
| 测定值/% | 23.80 | 23.86 | 23.72 | 23.75 | 23.98 | 23.81 | 23.75 | 23.84 |

2.1.4 熔融时间选择试验

考察不同熔融时间的选择试验。将统一样1#和5#置于30 mL镍坩埚，[盛有3 g碳酸钠]中，覆盖1.5 g过氧化钠，摇动坩埚使试料散开，盖好坩埚盖，置于750℃马弗炉中熔融，马弗炉炉温保持750℃，并保持熔融5min、10min、15min、20min（中间取出摇动一次），取出稍冷。统一样1#和5#结果见表7，由表7可知，熔融5min时测定结果偏低，试料在10min以上的熔融时间下，熔融效果良好，由于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，所以应保证试料分解效果的前提下尽量选择较短的熔融时间，考虑到试料熔融时在马弗炉中放置位置不同，受热温度略有差别，选择10min~15min作为试料熔融时间，并在中间取出摇动一次。

表7 熔融时间选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔融时间/min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 测定值/% | 1# | 5.95 | 6.16 | 6.12 | 6.10 |
| 5# | 34.30 | 34.58 | 34.66 | 34.60 |

2.1.5 称样量选择试验

考察试料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试料的均匀性。以1#、5#统一样作为试验对象，分别称取0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g样品，按前述前处理方法进行样品处理。试验数据见表8，由表8可知最小称样量在0.1 g时可完全满足样品均匀性的要求，根据方法测定范围以及沉淀质量等条件，确定本方法的称样量在0.1 g~0.3 g。

表8 称样量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量/g | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 测定值/% | 1# | 6.13 | 6.19 | 6.17 | 6.22 |
| 5# | 34.61 | 34.56 | 34.62 | 34.58 |

2.2 沉淀条件试验

2.2.1 酸度选择试验

考察酸度的选择试验。由于硫酸钡沉淀的最适酸度为0.01mol/L~0.1mol/L，所以将统一样1#和5#的滤液使用盐酸与氨水，分别在酸度计上调节pH值为0.5，1，2，3，4进行试验。加热溶液至近沸，不断搅拌下，徐徐滴加10 mL热的氯化钡溶液，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充氯化钡溶液直至无浑浊，最终过量2 mL氯化钡溶液，将烧杯放在80~90℃水浴锅中，保温2h以上，取下放置4h。结果见表9，由表9可知统一样1#和5#的测试结果在酸度pH1~3之间达到最大值。pH过小时，硫酸钡会部分溶解损失，pH过大时，杂质离子容易形成共沉淀，使得溶液颜色显黄，沉淀颜色灼烧后偏黄，结果偏高。综上所述，选择pH1~3作为沉淀条件。

表9酸度选择试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 测定值/% | 1# | 5.39 | 6.25 | 6.19 | 6.20 | 5.75 |
| 5# | 33.32 | 34.58 | 34.62 | 34.58 | 35.86 |

2.2.2氯化钡浓度的选择试验

考察氯化钡浓度的选择试验。统一样1#与5#的滤液中加入少量滤纸纸浆，加入1~2滴甲基红指示剂，滴加盐酸使溶液变红后，再过量15 mL盐酸。加热溶液至近沸，由于硫酸钡的溶度积KSP=1.1×10-10,需要控制沉淀量在7~40mg，所以不断搅拌下，分别徐徐滴加浓度为100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L热的氯化钡溶液10 mL，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充氯化钡溶液直至无浑浊，最终过量2 mL浓度为100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L氯化钡溶液，将烧杯放在80~90℃水浴锅中，保温2h以上，取下放置4h。测定结果见表10，由表10可知两种不同硫含量的样品测试结果随着沉淀剂浓度的增加而增加，在150~200 g/L稳定达到峰值，而随着氯化钡沉淀剂浓度的增加，因同离子效应沉淀的量减少，因此选用200 g/L的氯化钡溶液作为沉淀剂。

表10 氯化钡浓度选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| BaCl2浓度/g/L | 100 | 150 | 200 | 250 |
| 测定值/% | 1# | 6.05 | 6.21 | 6.19 | 6.10 |
| 5# | 34.38 | 34.59 | 34.62 | 34.46 |

2.2.3氯化钡体积的选择试验

考察氯化钡体积的选择试验。统一样1#与5#的滤液中加入少量滤纸纸浆，加入1~2滴甲基红指示剂，滴加盐酸使溶液变红后，再过量15 mL盐酸。加热溶液至近沸，不断搅拌下，分别徐徐滴加热的氯化钡溶液6 mL、8 mL、10 mL、12 mL，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充氯化钡溶液直至无浑浊，最终过量2 mL氯化钡溶液，将烧杯放在80~90℃水浴锅中，保温2h以上，取下放置4h。测定结果见表11，由表11可知，统一样1#和5#的测定结果在沉淀剂用量为8~10 mL时最大，综合考虑选用10 mL体积为沉淀剂用量。

表11 氯化钡用量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| BaCl2体积/mL | 6 | 8 | 10 | 12 |
| 测定值/% | 1# | 5.94 | 6.18 | 6.22 | 6.11 |
| 5# | 34.20 | 34.62 | 34.53 | 34.60 |

2.2.4 保温时间选择试验

考察保温时间的选择试验。统一样1#与5#的滤液中加入少量滤纸纸浆，加入1~2滴甲基红指示剂，滴加盐酸使溶液变红后，再过量15 mL盐酸。加热溶液至近沸，不断搅拌下，徐徐滴加热的氯化钡溶液10 mL，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充氯化钡溶液直至无浑浊，最终过量2 mL氯化钡溶液，将烧杯放在80~90℃水浴锅中，保温1h、2h、3h、4h，取下放置4h。测定结果见表12，由表12可知，统一样1#和5#的测定结果在2h的保温条件下最大，4h时减小，选择保温时间为2h。

表12 保温时间选择实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 保温时间/h | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 测定值/% | 1# | 6.08 | 6.17 | 6.15 | 6.06 |
| 5# | 34.38 | 34.56 | 35.65 | 34.43 |

2.2.5 陈化时间条件选择实验

考察陈化时间的选择试验。统一样1#与5#的滤液中加入少量滤纸纸浆，加入1~2滴甲基红指示剂，滴加盐酸使溶液变红后，再过量15 mL盐酸。加热溶液至近沸，不断搅拌下，徐徐滴加热的氯化钡溶液10 mL，静置1-2分钟观察上部澄清液，若仍有白色浑浊则逐次补充氯化钡溶液直至无浑浊，最终过量2 mL氯化钡溶液，将烧杯放在80~90℃水浴锅中，保温2h，取下放置0、2h、4h，6h。测定结果见表13，由表13可知，统一样1#和5#的测试结果随着陈化时间的增加在4h时达到最大值。陈化时间不足硫酸钡晶粒过小，在多次洗涤时会出现损失，使得测试结果偏低，因此选择4h陈化时间。

表13 陈化时间选择实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 保温时间/h | 0 | 2 | 4 | 6 |
| 测定值/% | 1# | 5.92 | 6.01 | 6.20 | 6.15 |
| 5# | 34.24 | 34.63 | 34.65 | 34.56 |

2.3 灼烧条件试验

2.3.1灼烧温度选择试验

考察灼烧温度的选择试验。统一样1#和5#的硫酸钡沉淀连同滤纸置于预先恒重的铂坩埚内，于电炉上灰化，分别移入马弗炉内，750℃、800℃、850℃、900℃灼烧30min。将坩埚放入干燥器中冷却至室温，称重，重复操作直至恒重。测定结果见表14，由表14可知，800℃沉淀已稳定，灼烧温度高于850℃，使得沉淀分解，结果偏低，因此选择灼烧温度为800℃。

表14 灼烧温度选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灼烧温度/℃ | 750 | 800 | 850 | 900 |
| 测定值/% | 1# | 6.17 | 6.20 | 6.12 | 6.08 |
| 5# | 34.20 | 34.63 | 34.60 | 34.50 |

2.3.2 灼烧时间选择试验

统一样1#和5#的硫酸钡沉淀连同滤纸置于预先恒重的铂坩埚内，于电炉上灰化，分别移入马弗炉内800℃灼烧20min、30 min、60min、90min。将坩埚放入干燥器中冷却至室温，称重，重复操作直至恒重。测定结果见表15，由表15可知，30min灼烧后沉淀已稳定，灼烧时间加长，结果变化不明显，因此选择灼烧时间为30min。

表15灼烧时间选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灼烧时间/min | 20 | 30 | 60 | 90 |
| 测定值/% | 1# | 6.12 | 6.20 | 6.22 | 6.18 |
| 5# | 34.38 | 34.68 | 34.65 | 34.65 |

2.4 共存元素干扰试验

按稀土硫化物产品化学成分指标及试料熔融引入的离子情况，稀土、镍、钠、锂、锌和硅在氯化钡沉淀硫酸根时，可能包夹于硫酸钡沉淀中而引起测定结果偏高，试验主要考察了稀土、镍、钠、锂、锌和硅对重量法测定硫含量的影响。按照本方法进行试验，在碱分离中已将大量的上述金属离子沉淀分离，将统一样1#~5#所得硫酸钡沉淀全部溶解后，用ICP-AES测定稀土、镍、钠、锂、锌和硅的含量，结果表明，沉淀中稀土、镍、钠、锂、锌和硅含量<0.01%，对反应影响较小，此干扰可忽略不计。

试验在碱分离过滤中舍弃滤渣，考察滤渣中是否含有待测元素硫，将滤纸及滤渣用盐酸溶解，用ICP-AES测定硫含量，测定结果S<0.01%，结果表明，舍弃的滤渣中不含有待测元素硫。

试验在硫酸钡沉淀过滤中舍弃滤液，考察滤液中是否含有待测元素硫，将滤液用ICP-AES测定硫含量，测定结果S<0.01%，结果表明，舍弃的滤液中不含有待测元素硫。

综上所述，两次分离过滤中舍弃的滤渣和滤液无待测元素损失，灼烧的硫酸钡沉淀中无干扰离子共存，干扰对结果的影响可忽略不计。

2.5 正确度实验

2.5.1 加标回收试验

分别对1#、3#、5#统一样品进行加标回收试验，标准加入定量的硫精矿标准样品（GSB04-2709-2011 29.95 %），合成固体样品，测定方法回收率，测定结果见下表16，由表16可知本方法的回收率在99.4%~103.3%之间，满足不同含量的准确度要求。

表16加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 称样量/g | 标加硫精矿标样量/g | 含S/g | S/g(理论) | S/g(实测) | 回收率/% |
| 1# | 0.3112 | 0.1113 | 0.0524 | 0.0333 | 0.0331 | 99.4 |
| 3# | 0.1244 | 0.0963 | 0.0596 | 0.0288 | 0.0298 | 103.3 |
| 5# | 0.1038 | 0.0953 | 0.0647 | 0.0285 | 0.0288 | 100.9 |

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17精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **1#** | **2#** | **3#** | **4#** | **5#** |
| **1** | 6.388 | 13.489 | 24.132 | 30.522 | 34.58 |
| **2** | 6.277 | 13.621 | 23.958 | 30.723 | 34.403 |
| **3** | 6.103 | 13.410 | 23.810 | 30.863 | 34.742 |
| **4** | 6.144 | 13.426 | 24.209 | 30.689 | 34.760  |
| **5** | 6.175 | 13.631 | 23.896 | 30.545 | 34.602 |
| **6** | 6.305 | 13.625 | 23.738 | 30.761 | 34.136 |
| **7** | 6.190  | 13.580 | 23.962 | 30.863 | 34.480  |
| **8** | 6.201 | 13.493 | 23.916 | 30.826 | 34.696 |
| **9** | 6.375 | 13.452 | 23.963 | 30.663 | 34.060  |
| **10** | 6.256 | 13.623 | 23.889 | 31.142 | 34.363 |
| **11** | 6.245 | 13.621 | 23.816 | 30.565 | 34.110  |
| **平均值** | 6.242 | 13.543 | 23.935 | 30.742 | 34.448 |
| **SD** | 0.0907 | 0.0892 | 0.137  | 0.180 | 0.257  |
| **RSD** | 1.45 | 0.66 | 0.57 | 0.59 | 0.75 |

由表16、表17可知，标加回收率实验数据为99.4~103.3％，RSD<2%，本方法满足不同含量的准确度要求。

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法和高频-红外吸收法结果进行对照。数据见下表18。从上述数据可以看出，三种试验方法的结果一致性良好。

表18 方法对照结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 重量法/% | ICP法/% | 高频-红外吸收法/% |
| 1# | 6.19 | 5.93 | 6.23 |
| 2# | 13.54 | 13.58 | 13.64 |
| 3# | 23.94 | 24.30 | 24.04 |
| 4# | 30.74 | 30.46 | 30.50 |
| 5# | 34.60 | 34.54 | 34.54 |

3 结论

3.1 本方法采用碱熔融分解，碱分离杂质离子，酸化滤液后氯化钡沉淀硫酸根离子，形成硫酸钡沉淀的方法测定硫化物中总硫含量；

3.2 通过前处理条件试验，选择了最优的前处理方法；

3.3 通过沉淀条件试验，选择了最优的沉淀条件；

3.4 通过灼烧条件试验，选择了最优灼烧条件；

3.5 通过共存元素干扰试验，证明干扰元素对沉淀反应影响较小，可忽略;

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。加标回收率在之间99.4%~103.3%之间，满足不同含量的准确度要求。

3.7 通过精密度试验验证了本方法的精密度，RSD<2%。

**方法2 容量法**

1 方法提要

试样中负二价硫与盐酸反应生成的硫化氢与过量的碘标准溶液反应，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余碘量，从而间接计算出稀土硫化物中负二价硫含量。

2 条件实验

2.1 样品称样量选择

分别称取0.10 g,0.20 g,0.30 g,0.40 g,0.50 g 统一样1#各2个试料于10个500mL碘量瓶中，按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果见表19。

表19 称样量选择实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量/g | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| 测定值/% | 5.41 | 5.39 | 5.42 | 5.46 | 5.43 |

由表19可知，不同称样量对硫含量的测定没有影响，考虑碘标准溶液的加入量在合适的范围，故实验根据样品中硫含量的不同选择不同的称样量。

2.2 溶剂的选择

稀土硫化物中负二价硫可与盐酸、硝酸反应生成硫化氢。因硝酸具有氧化性，对后续氧化还原滴定反应有一定影响；而盐酸虽具有还原性，但盐酸若与碘反应生成氢碘酸的酸性比盐酸更强，这种反应违反了弱酸不能制强酸的化学原则，故盐酸不会对后续氧化还原反应造成影响。同时，加入盐酸后可以利用同离子效应防止碘离子水解，从而保持溶液的稳定性。因此实验选择盐酸为溶剂。

2.3 盐酸浓度的选择

硫化稀土中负二价硫可与盐酸按公式（1）反应生成硫化氢。按照反应方程式计算得到盐酸1:1反应理论量为浓盐酸0.08 mL ~ 0.27 mL。0.20 g统一样3#与盐酸1:1的反应理论量为浓盐酸0.23 mL。

……………………（1）

分别称取10份0.20 g（精确至0.000 1 g）统一样3#于10个500 mL碘量瓶中，每2份分别加入HCl 0.25 mL、HCl（1+3）1 mL、HCl（1+7）2 mL、HCl（1+11）3 mL、HCl（1+19）5 mL，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表20。

表20 盐酸浓度的选择实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸浓度（体积比） | 浓盐酸 | 1+3 | 1+7 | 1+11 | 1+19 |
| 测定值/% | 22.15 | 22.29 | 22.23 | 22.28 | 22.34 |

由表20可知，加入盐酸量一致时，不同浓度盐酸对测定结果没有影响。但考虑加入盐酸浓度大时，容易发生副反应生成单质硫，会使测定结果偏低。且为后续操作便捷，故实验选择盐酸加入浓度为HCl（1+11）。

2.4 盐酸加入量的选择

盐酸的加入量除影响样品溶解外，还对后续滴定酸度有影响，0.20 g统一样3#与盐酸1:1的反应理论量为浓盐酸0.23 mL。按照加入量与理论量比值1:1、2:1、3.5:1、5:1、7:1进行盐酸加入量的选择实验。

分别称取10份0.20 g（精确至0.0001 g）统一样3#于10个500 mL碘量瓶中，每2份分别加入HCl（1+11）2.5 mL、HCl（1+11）5 mL、HCl（1+11）10 mL、HCl（1+11）15 mL、HCl（1+11）20 mL，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表21。

表21 盐酸加入量的选择实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入量与理论量比值 | 1:1 | 2:1 | 3.5:1 | 5:1 | 7:1 |
| 测定值/% | 22.04 | 22.38 | 22.29 | 22.26 | 22.31 |

由表21可知，盐酸加入量与理论量比值1:1时，因反应不加热，可能导致样品溶解不完全，结果偏低。盐酸加入量与理论量比值为2:1~7:1之间时，不同盐酸加入量对测定结果没有影响。考虑硫代硫酸钠与碘发生反应时，当溶液的酸度较高时，碘更易挥发且会加速这个反应的速率，使得更多的硫代硫酸钠能够与碘反应，从而提高硫代硫酸钠溶液对碘液的滴定度，是测定结果偏低。故实验选择盐酸加入量为HCl（1+11）5 mL，在此加入量下，不同硫含量的样品盐酸加入量与理论量比值均在2:1~7:1之间。

2.5 碘标准溶液加入量的选择

在酸性条件下，I2可将H2S按公式（2）反应生成单质硫，产生乳白色硫胶体。

……………………（2）

2.5.1准确称取12份0.30 g（精确至0.000 1 g）统一样1#于12个500 mL碘量瓶中，每2份分别加入15.00 mL、25.00 mL、35.00 mL、45.00 mL、55.00 mL、65.00 mL碘标准溶液，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表22。

2.5.2准确称取12份0.30 g（精确至0.000 1 g）统一样2#于12个500 mL碘量瓶中，每2份分别加入15.00 mL、25.00 mL、35.00 mL、45.00 mL、55.00 mL、65.00 mL碘标准溶液，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表22。

2.5.3准确称取12份0.10 g（精确至0.000 1 g）统一样5#于12个500 mL碘量瓶中，每2份分别加入15.00 mL、25.00 mL、35.00 mL、45.00 mL、55.00 mL、65.00 mL碘标准溶液，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表22。

表22 碘标准溶液加入量的选择实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 碘标准溶液加入量/mL | 15.00 | 25.00 | 35.00 | 45.00 | 55.00 | 65.00 |
| 1# | 测定值/% | 5.25 | 5.44 | 5.41 | 5.44 | 5.74 | 6.02 |
| 2# | 测定值/% | / | 12.35 | 12.41 | 12.42 | 12.88 | 13.34 |
| 5# | 测定值/% | / | 32.53 | 32.56 | 32.49 | 33.39 | 34.28 |

由表22可知，统一样2#及5#在碘标准溶液加入量为15 mL时，加入盐酸摇动后溶液呈白色，有硫化氢气体溢出，碘标准溶液加入量不够。在碘标准溶液加入量大于等于55.00 mL时，因碘标准溶液加入时所用时间较长，导致碘标准溶液挥发使得测定结果偏高。在碘标准溶液加入量为25.00 mL~45.00 mL时，不同碘标准溶液加入量对硫量没有影响。考虑检测过程中硫代硫酸钠标准滴定溶液消耗体积在10.00 mL~30.00 mL时，测定相对误差较小。故实验选择碘标准溶液加入量为35.00 mL。

2.6 盐酸加入后反应时间的选择

准确称取10份0.20 g（精确至0.000 1 g）统一样3#于10个500 mL碘量瓶中，每2份分别在加入盐酸后直接滴定、摇动1 min、摇动2 min、摇动5 min、摇动10 min，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表23。

表23 盐酸加入后反应时间的选择实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入后摇动时间/min | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| 测定值/% | 21.81 | 22.26 | 22.32 | 22.21 | 22.14 |

由表23可知，加入盐酸后直接滴定结果偏低，摇动1 min到10 min结果没有差别，但考虑不同人员的摇动幅度的区别导致反应时间的长短差别及随着摇动时间过长碘标准溶液可能会有挥发，故选择摇动时间为5 min。

2.7 共存元素干扰试验

硫化稀土及硫氧化稀土中主量元素为硫及稀土，在硫的测定过程中主要的干扰元素为稀土，按理论量算得滴定体系内稀土总量约60 mg~280 mg。目前市面上主要的硫化稀土及硫氧化稀土为轻稀土混合物，因此以轻稀土配置共存元素干扰溶液。

称取氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆各0.2 g于烧杯中，以少量水润湿，加入20 mL硝酸及双氧水低温加热至溶解完全后，低温蒸至小体积加入10 mL盐酸，冷却后移入100 mL容量瓶内定容摇匀后备用。此混合溶液稀土总量为14 mg/mL。

准确称取10份0.20 g（精确至0.0001 g）统一样3#于10个500mL碘量瓶中，每2份分别加入混合稀土元素溶液0 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL，其余按照实验方法步骤测定负二价硫含量。测定结果平均值见表24。

表24 共存元素干扰实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入混合稀土元素溶液体积/mL | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 加入混合稀土元素溶液质量/mg | 0 | 70 | 140 | 210 | 280 |
| 测定值/% | 22.32 | 22.25 | 22.26 | 22.31 | 22.23 |

由表24可知，硫化稀土中共存稀土元素对本方法无干扰。

2.8 方法准确度

因本方法测定的为负二价硫的结果，尚无合适的标准样品来对结果准确度进行验证，本实验选择以物料守恒原则验证本实验数据的准确度。将5个统一样分别进行XPS分析，结果表明5个统一样中均含有多种价态的硫。

2.8.1 分别称取0.10 g统一样5#、0.10 g统一样4#、0.20 g统一样3#、0.30 g统一样2#、0.30 g统一样1#各2个样品于10个500 mL碘量瓶中，按照实验方法步骤测定负二价硫含量，结果见表25。

2.8.2 分别称取0.10 g统一样5#、0.10 g统一样4#、0.20 g统一样3#、0.30 g统一样2#、0.30 g统一样1#各2个样品于10个500 mL碘量瓶中，不加碘标准溶液，加入HCl（1+3）10 mL后，剧烈摇动2 min后放置30 min ，每隔10 min摇动一次。将溶液装入100 mL 容量瓶中，摇匀待用。

2.8.3 将2.8.2得到的容量瓶中上清液于电感耦合等离子发射光谱仪上测定溶液中的硫，分析谱线波长为181.972nm或180.669nm。结果见表25。

2.8.4 将2.8.2得到的容量瓶中沉淀过滤后洗涤至无硫酸根后，将沉淀晾干后于红外碳硫分析仪上测定沉淀中的硫，检测方法参照GB/T 12690.1-2022。结果见表25。

由表25可知，样品中总硫的结果与重量法测定总硫结果在方法允许差内，符合物料守恒原则，该方法适用于稀土硫化物中负二价硫量的测定。

表25 S的结果统计表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 负二价硫结果% | 上清液中硫结果% | 沉淀中硫结果% | 总硫结果（计算得到）% | 重量法硫的结果% |
| 1# | 5.42 | 0.64 | / | 6.06 | 6.19 |
| 2# | 12.42 | 1.20 | / | 13.62 | 13.54 |
| 3# | 22.25 | 1.31 | 0.22 | 23.78 | 23.94 |
| 4# | 28.28 | 0.26 | 1.96 | 30.50 | 30.74 |
| 5# | 32.63 | 0.070 | 1.72 | 34.42 | 34.60 |

2.9 方法精密度

按照实验方法对统一样品1#、2#、3#、4#、5#中负二价硫量分别进行11次测定，计算样品测定的标准偏差和相对标准偏差。结果见表26。

表26 精密度测定结果（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 5.388 | 12.474 | 22.225 | 28.227 | 32.863 |
| 2 | 5.438 | 12.425 | 22.191 | 28.344 | 32.629 |
| 3 | 5.462 | 12.354 | 22.410 | 28.117 | 32.891 |
| 4 | 5.362 | 12.350 | 22.278 | 28.284 | 32.907 |
| 5 | 5.518 | 12.424 | 22.433 | 28.506 | 32.729 |
| 6 | 5.478 | 12.437 | 22.388 | 28.422 | 32.893 |
| 7 | 5.332 | 12.384 | 22.208 | 28.053 | 32.539 |
| 8 | 5.417 | 12.513 | 22.234 | 28.451 | 32.972 |
| 9 | 5.381 | 12.412 | 22.114 | 28.302 | 32.577 |
| 10 | 5.486 | 12.451 | 22.317 | 28.235 | 32.986 |
| 11 | 5.421 | 12.318 | 22.096 | 28.098 | 33.032 |
| 平均值 | 5.426 | 12.413 | 22.263 | 28.276 | 32.820 |
| SD | 0.057 | 0.058 | 0.114 | 0.149 | 0.173 |
| RSD | 1.05 | 0.47 | 0.51 | 0.53 | 0.53 |

3 结论

3.1 本方法为样品中负二价硫与5 mL HCl（1+11）反应生成的硫化氢与过量的碘标准溶液摇动反应5min后用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余碘量，从而可准确间接计算出稀土硫化物中负二价硫含量。

3.2 该方法RSD在0.47 %~1.05%，具有测定范围宽、准确度高、重复性好、操作简便的优点，能够准确测定样品中的负二价硫量，满足生产、科研需要。

**（三）验证数据结果分析**

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）。实验数据统计和检验结果见精密度数据统计报告。

2 对于岐离和离群数据的分析

实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。

3 重复性限和再现性限计算

实验中重量法、容量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，计算结果见精密度数据统计报告。

**四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况**

本标准为新制定标准。标准内容全面，条款清晰，测定范围广、可操作性强，能满足稀土硫化物行业生产发展要求，具有非常重要的现实意义。同时经检索，国内外均无相同类型的标准未检索到ISO、ASTM等国际标准。综上所述《稀土硫化物化学分析方法 第1部分：硫含量的测定》达到国内先进水平。

**五、效益展望**

建立同时适用于硫化镧、硫化镧铈、硫化铈、硫化钐、硫化钇、硫氧化钐等不同稀土硫化物的精炼、统一的系列标准分析方法，可以解决稀土硫化物检测领域标准技术内容的交叉、重叠、标准数量过于庞大，检测项目不完整，与对应的产品标准要求指标不匹配的问题等。该系列标准的建立将进一步完善我国稀土标准体系，为稀土硫化物交易提供通用、可靠、准确的分析依据，可以更广泛地应用于稀土硫化物生产、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**

本标准属于稀土硫化物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。

**八、重大分歧意见的处理和依据**

无重大分歧。

**九、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。

**十、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。

建议稀土硫化物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、其它应予说明的事项**

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**

附录A 方法1精密度数据统计

1.1各实验室原始测定数据

1.1.1各实验室编号统计表

表A.1-1 各实验室编号统计表

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 实验室名称 |
| 1 | 包头稀土研究院 |
| 2 | 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 |
| 3 | 有研稀土新材料股份有限公司 |
| 4 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 |
| 5 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 6 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |
| 7 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 |

1.1.2各实验室原始测定数据（%）

表A.1-2 各实验室原始数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 6.388 | 13.489 | 24.132 | 30.522 | 34.580 |
| 6.277 | 13.621 | 23.958 | 30.723 | 34.403 |
| 6.103 | 13.410 | 23.810 | 30.863 | 34.742 |
| 6.144 | 13.426 | 24.209 | 30.689 | 34.760  |
| 6.175 | 13.631 | 23.896 | 30.545 | 34.602 |
| 6.305 | 13.625 | 23.738 | 30.761 | 34.136 |
| 6.190  | 13.580 | 23.962 | 30.863 | 34.480  |
| 6.201 | 13.493 | 23.916 | 30.826 | 34.696 |
| 6.375 | 13.452 | 23.963 | 30.663 | 34.060  |
| 6.256 | 13.623 | 23.889 | 31.142 | 34.363 |
| 6.245 | 13.621 | 23.816 | 30.565 | 34.110  |
| 2 | 6.184 | 13.299 | 23.796 | 31.010  | 34.787 |
| 6.082 | 13.483 | 23.812 | 30.756 | 34.515 |
| 6.065 | 13.359 | 23.648 | 31.099 | 34.691 |
| 6.104 | 13.342 | 23.779 | 30.933 | 34.672 |
| 6.065 | 13.370  | 23.805 | 30.807 | 34.582 |
| 6.038 | 13.386 | 23.852 | 31.081 | 34.535 |
| 6.192 | 13.465 | 23.776 | 30.939 | 34.541 |
| 6.126 | 13.502 | 23.862 | 31.071 | 34.409 |
| 6.208 | 13.440  | 23.782 | 31.044 | 34.782 |
| 6.016 | 13.285 | 23.695 | 31.032 | 34.776 |
| 6.183 | 13.356 | 23.815 | 30.962 | 34.875 |
| 表A.1-2 各实验室原始数据（%）（续） |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 3 | 6.196 | 13.547 | 24.050  | 30.671 | 34.773 |
| 6.114 | 13.573 | 23.784 | 30.849 | 34.593 |
| 6.237 | 13.497 | 24.016 | 30.819 | 34.569 |
| 6.120  | 13.621 | 23.824 | 30.902 | 34.443 |
| 6.112 | 13.480  | 24.061 | 30.586 | 34.580  |
| 6.259 | 13.374 | 23.798 | 30.580  | 34.743 |
| 6.103 | 13.647 | 23.910  | 30.741 | 34.562 |
| 6.235 | 13.363 | 24.023 | 30.659 | 34.780  |
| 6.195 | 13.488 | 23.704 | 30.581 | 34.606 |
| 6.244 | 13.467 | 23.975 | 30.793 | 34.763 |
| 6.096 | 13.592 | 23.797 | 30.750  | 34.766 |
| 4 | 6.126 | 13.582 | 23.861 | 30.621 | 34.753 |
| 6.170  | 13.557 | 23.892 | 30.813 | 34.562 |
| 6.163 | 13.581 | 23.994 | 30.792 | 34.625 |
| 6.155 | 13.552 | 23.885 | 30.855 | 34.554 |
| 6.162 | 13.577 | 23.931 | 30.652 | 34.616 |
| 6.098 | 13.524 | 23.942 | 30.652 | 34.728 |
| 6.183 | 13.588 | 23.901 | 30.776 | 34.588 |
| 6.176 | 13.543 | 24.015 | 30.683 | 34.662 |
| 6.171 | 13.582 | 24.002 | 30.621 | 34.691 |
| 6.198 | 13.603 | 23.880  | 30.718 | 34.722 |
| 6.213 | 13.521 | 23.988 | 30.762 | 34.593 |
| 5 | 6.122 | 13.463 | 23.927 | 30.782 | 34.611 |
| 6.140  | 13.491 | 23.820  | 30.788 | 34.569 |
| 6.091 | 13.503 | 23.812 | 30.663 | 34.584 |
| 6.130  | 13.602 | 23.950  | 30.782 | 34.622 |
| 6.093 | 13.579 | 23.881 | 30.701 | 34.661 |
| 6.102 | 13.484 | 23.874 | 30.680  | 34.504 |
| 6.050  | 13.522 | 23.950  | 30.680  | 34.543 |
| 6.119 | 13.480  | 23.923 | 30.724 | 34.519 |
| 6.040  | 13.452 | 23.894 | 30.739 | 34.608 |
| 6.102 | 13.518 | 23.923 | 30.673 | 34.641 |
| 6.088 | 13.451 | 23.971 | 30.794 | 34.522 |
| 6 | 6.116 | 13.489 | 23.730  | 31.160  | 34.686 |
| 6.057 | 13.324 | 23.626 | 31.083 | 34.882 |
| 6.119 | 13.495 | 23.699 | 30.833 | 34.893 |
| 6.300  | 13.641 | 23.989 | 30.795 | 34.544 |
| 6.227 | 13.426 | 23.783 | 30.876 | 34.669 |
| 6.239 | 13.365 | 23.623 | 30.887 | 34.887 |
| 6.177 | 13.530  | 23.744 | 31.028 | 34.851 |
|  |  |  |  |  |  |
| 表A.1-2 各实验室原始数据（%）（续） |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 6 | 6.332 | 13.547 | 23.672 | 31.156 | 34.837 |
| 6.272 | 13.517 | 23.571 | 30.892 | 34.942 |
| 6.207 | 13.444 | 23.960  | 31.027 | 34.040  |
| 6.231 | 13.444 | 23.870  | 31.161 | 34.994 |
| 7 | 5.917 | 13.284 | 23.731 | 30.566 | 33.948 |
| 5.887 | 13.236 | 23.705 | 30.672 | 34.129 |
| 5.868 | 13.317 | 23.818 | 30.550  | 34.217 |
| 5.958 | 13.384 | 23.624 | 30.392 | 34.279 |
| 5.918 | 13.380  | 23.804 | 30.611 | 34.187 |
| 5.920  | 13.376 | 23.534 | 30.954 | 34.157 |
| 5.871 | 13.441 | 23.738 | 30.588 | 34.381 |
| 5.998 | 13.266 | 23.744 | 30.218 | 34.389 |
| 5.980  | 13.356 | 23.816 | 30.518 | 34.360  |
| 5.864 | 13.287 | 23.358 | 30.816 | 33.569 |
| 5.899 | 13.357 | 23.775 | 30.565 | 34.134 |

表A.1-3 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 6.2417 | 13.5428 | 23.9354 | 30.7420 | 34.4484 |
| 2 | 6.1148 | 13.3897 | 23.7838 | 30.9758 | 34.6514 |
| 3 | 6.1737 | 13.5135 | 23.9038 | 30.7210 | 34.6525 |
| 4 | 6.1650 | 13.5645 | 23.9355 | 30.7223 | 34.6449 |
| 5 | 6.0979 | 13.5041 | 23.9023 | 30.7278 | 34.5804 |
| 6 | 6.2070 | 13.4747 | 23.7515 | 30.9907 | 34.7477 |
| 7 | 5.9164 | 13.3349 | 23.6952 | 30.5864 | 34.1591 |

表A.1-4 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.091  | 0.089  | 0.137  | 0.180  | 0.257  |
| 2 | 0.068  | 0.073  | 0.063  | 0.112  | 0.145  |
| 3 | 0.065  | 0.093  | 0.127  | 0.114  | 0.116  |
| 4 | 0.032  | 0.027  | 0.056  | 0.082  | 0.070  |
| 5 | 0.031  | 0.049  | 0.052  | 0.051  | 0.053  |
| 6 | 0.084  | 0.088  | 0.138  | 0.139  | 0.270  |
| 7 | 0.046  | 0.062  | 0.141  | 0.194  | 0.236  |

表A.1-5 各单元的标准差的平方

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0082  | 0.0079  | 0.0189  | 0.0325  | 0.0659  |
| 2 | 0.0046  | 0.0053  | 0.0040  | 0.0124  | 0.0211  |
|  |  |  |  |  |  |
| 表A.1-5 各单元的标准差的平方（续） |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 3 | 0.0042  | 0.0087  | 0.0161  | 0.0129  | 0.0134  |
| 4 | 0.0010  | 0.0007  | 0.0031  | 0.0067  | 0.0049  |
| 5 | 0.0010  | 0.0024  | 0.0027  | 0.0027  | 0.0028  |
| 6 | 0.0070  | 0.0077  | 0.0189  | 0.0193  | 0.0728  |
| 7 | 0.0021  | 0.0038  | 0.0198  | 0.0376  | 0.0555  |

1.2 一致性和离群值的检查

1.2.1 柯克伦检验

表A.1-6 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| Smax实验室 | 1 | 3 | 7 | 7 | 6 |
| Smax值 | 0.091  | 0.093  | 0.141  | 0.194  | 0.270  |
| ∑S2 | 0.0281  | 0.0366  | 0.0835  | 0.1241  | 0.2364  |
| C | 0.2927 | 0.2362 | 0.2374 | 0.3031 | 0.3079 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界值 | 实验室数p=7时，科克伦检验5%临界值为0.3154，1%临界值为0.3617。 |

柯克伦检验的结果表明，无离群值，无歧离值。

1.2.2 格拉布斯检验

表A.1-7 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 均值的平均值 | 6.131 | 13.475 | 23.844 | 30.781 | 34.555 |
| 均值的标准差 | 0.1068  | 0.0835  | 0.0983  | 0.1479  | 0.1970  |
| 最大均值 | 6.242 | 13.565 | 23.936 | 30.991 | 34.748 |
| 最小均值 | 5.916 | 13.335 | 23.695 | 30.586 | 34.159 |
| Gmax | 1.037  | 1.073  | 0.932  | 1.419  | 0.979  |
| Gmin | 2.009  | 1.676  | 1.513  | 1.315  | 2.010  |
| G临界值 | 实验室数p=7时，G临界值：上1%点时为2.139；上5%点时为2.020。 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

1.2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.1-8 精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 总平均值 | 6.131 | 13.475 | 23.844 | 30.781 | 34.555 |
| T1 | 472.082 | 1037.568 | 1835.983 | 2370.126 | 2660.728 |
| T2 | 2894.365 | 13981.323 | 43777.298 | 72955.187 | 91941.698 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.2808  | 0.3662  | 0.8351  | 1.2412  | 2.3644  |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.004012 | 0.005232 | 0.011930 | 0.017731 | 0.033777 |
|  |  |  |  |  |  |
| 表A.1-8 精密度计算数据（续） |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| SL2 | 0.0005642 | 0.002383 | 0.002528 | 0.008648 | 0.004259 |
| SR2 | 0.004576 | 0.007615 | 0.014458 | 0.026380 | 0.038036 |
| Sr | 0.063341  | 0.072332  | 0.109225  | 0.133158  | 0.183786  |
| SR | 0.067648  | 0.087262  | 0.120243  | 0.162418  | 0.195029  |
| r | 0.18 | 0.21 | 0.31 | 0.38 | 0.52 |
| R | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.46 | 0.55 |

附录B 方法2精密度数据统计

1.1各实验室原始测定数据

1.1.1各实验室编号统计表

表B.1-1 各实验室编号统计表

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 实验室名称 |
| 1 | 包头稀土研究院 |
| 2 | 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 |
| 3 | 有研稀土新材料股份有限公司 |
| 4 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 |
| 5 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 6 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |
| 7 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 |

1.1.2各实验室原始测定数据（%）

表B.1-2 各实验室原始数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 5.388 | 12.474 | 22.225 | 28.227 | 32.863 |
| 5.438 | 12.425 | 22.191 | 28.344 | 32.629 |
| 5.462 | 12.354 | 22.410 | 28.117 | 32.891 |
| 5.362 | 12.350 | 22.278 | 28.284 | 32.907 |
| 5.518 | 12.424 | 22.433 | 28.506 | 32.729 |
| 5.478 | 12.437 | 22.388 | 28.422 | 32.893 |
| 5.332 | 12.384 | 22.208 | 28.053 | 32.539 |
| 5.417 | 12.513 | 22.234 | 28.451 | 32.972 |
| 5.381 | 12.412 | 22.114 | 28.302 | 32.577 |
| 5.486 | 12.451 | 22.317 | 28.235 | 32.986 |
| 5.421 | 12.318 | 22.096 | 28.098 | 33.032 |
| 2 | 5.544 | 12.583 | 22.543 | 28.452 | 32.814 |
| 5.505 | 12.540 | 22.452 | 28.378 | 32.865 |
| 5.536 | 12.522 | 22.369 | 28.444 | 32.952 |
| 5.528 | 12.527 | 22.244 | 28.473 | 33.091 |
| 5.571 | 12.527 | 22.393 | 28.212 | 33.104 |
| 5.584 | 12.563 | 22.424 | 28.267 | 33.046 |
| 5.668 | 12.328 | 22.369 | 28.334 | 32.942 |
| 5.682 | 12.413 | 22.384 | 28.348 | 32.876 |
| 5.610 | 12.504 | 22.321 | 28.224 | 33.022 |
| 5.562 | 12.314 | 22.214 | 28.402 | 33.104 |
| 5.544 | 12.448 | 22.266 | 28.204 | 32.836 |
| 表B.1-2 各实验室原始数据（%）(续) |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 3 | 5.486 | 12.335 | 22.448 | 28.308 | 32.706 |
| 5.519 | 12.270 | 22.233 | 28.343 | 32.449 |
| 5.397 | 12.240 | 22.294 | 28.473 | 32.695 |
| 5.392 | 12.311 | 22.216 | 28.379 | 32.570 |
| 5.431 | 12.339 | 22.392 | 28.231 | 32.534 |
| 5.458 | 12.343 | 22.233 | 28.120 | 32.731 |
| 5.436 | 12.265 | 22.178 | 28.344 | 32.763 |
| 5.480 | 12.364 | 22.256 | 28.360 | 32.499 |
| 5.414 | 12.339 | 22.205 | 28.255 | 32.666 |
| 5.502 | 12.219 | 22.377 | 28.221 | 32.897 |
| 5.408 | 12.385 | 22.343 | 28.182 | 32.664 |
| 4 | 5.412 | 12.464 | 22.402 | 28.206 | 32.551 |
| 5.364 | 12.446 | 22.242 | 28.258 | 32.683 |
| 5.463 | 12.298 | 22.365 | 28.089 | 32.725 |
| 5.392 | 12.383 | 22.288 | 28.066 | 32.516 |
| 5.328 | 12.465 | 22.361 | 28.019 | 32.561 |
| 5.422 | 12.393 | 22.323 | 28.155 | 32.723 |
| 5.335 | 12.312 | 22.259 | 28.178 | 32.814 |
| 5.353 | 12.314 | 22.235 | 28.069 | 32.696 |
| 5.378 | 12.456 | 22.287 | 28.125 | 32.564 |
| 5.453 | 12.338 | 22.192 | 28.078 | 32.671 |
| 5.423 | 12.291 | 22.321 | 28.098 | 32.558 |
| 5 | 5.431 | 12.303 | 22.152 | 27.551 | 33.182 |
| 5.467 | 12.354 | 22.249 | 27.588 | 33.280 |
| 5.461 | 12.291 | 22.190 | 27.514 | 33.181 |
| 5.403 | 12.308 | 22.212 | 27.592 | 33.149 |
| 5.442 | 12.249 | 22.228 | 27.503 | 33.138 |
| 5.408 | 12.360 | 22.193 | 27.489 | 33.201 |
| 5.491 | 12.303 | 22.202 | 27.607 | 33.262 |
| 5.393 | 12.331 | 22.241 | 27.473 | 33.149 |
| 5.452 | 12.368 | 22.179 | 27.622 | 33.243 |
| 5.401 | 12.372 | 22.182 | 27.564 | 33.247 |
| 5.388 | 12.361 | 22.193 | 27.612 | 33.138 |
| 6 | 5.462 | 12.462 | 22.421 | 28.340 | 32.744 |
| 5.422 | 12.401 | 22.260 | 28.251 | 32.680 |
| 5.449 | 12.303 | 22.493 | 28.450 | 32.900 |
| 5.516 | 12.493 | 22.331 | 28.396 | 32.576 |
| 5.539 | 12.511 | 22.329 | 28.427 | 32.664 |
| 5.590 | 12.562 | 22.398 | 28.276 | 32.844 |
| 5.450 | 12.516 | 22.424 | 28.297 | 32.664 |
|  |  |  |  |  |  |
| 表B.1-2 各实验室原始数据（%）(续) |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 6 | 5.578 | 12.536 | 22.280 | 28.063 | 32.837 |
| 5.563 | 12.371 | 22.413 | 28.313 | 32.672 |
| 5.519 | 12.582 | 22.388 | 28.286 | 32.758 |
| 5.434 | 12.582 | 22.448 | 28.374 | 32.475 |
| 7 | 5.619 | 12.536 | 22.231 | 27.829 | 33.310 |
| 5.488 | 12.382 | 22.313 | 27.901 | 33.326 |
| 5.584 | 12.286 | 22.298 | 28.050 | 33.104 |
| 5.505 | 12.343 | 22.010 | 27.918 | 33.336 |
| 5.569 | 12.361 | 22.132 | 27.805 | 33.338 |
| 5.559 | 12.306 | 22.319 | 27.745 | 33.032 |
| 5.543 | 12.369 | 22.37 | 27.883 | 33.258 |
| 5.570 | 12.332 | 22.318 | 28.413 | 33.204 |
| 5.536 | 12.369 | 22.038 | 28.064 | 33.169 |
| 5.589 | 12.346 | 22.249 | 27.942 | 33.325 |
| 5.546 | 12.311 | 22.444 | 27.968 | 33.356 |

表B.1-3 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 5.426 | 12.413 | 22.263 | 28.276 | 32.820 |
| 2 | 5.576 | 12.479 | 22.362 | 28.340 | 32.968 |
| 3 | 5.448 | 12.310 | 22.289 | 28.292 | 32.652 |
| 4 | 5.393 | 12.378 | 22.298 | 28.122 | 32.642 |
| 5 | 5.431 | 12.327 | 22.202 | 27.556 | 33.197 |
| 6 | 5.502 | 12.484 | 22.380 | 28.316 | 32.710 |
| 7 | 5.555 | 12.358 | 22.247 | 27.956 | 33.251 |

表B.1-4 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.057  | 0.058  | 0.114  | 0.149  | 0.173  |
| 2 | 0.057  | 0.092  | 0.096  | 0.100  | 0.111  |
| 3 | 0.044  | 0.054  | 0.089  | 0.101  | 0.130  |
| 4 | 0.046  | 0.071  | 0.064  | 0.071  | 0.096  |
| 5 | 0.034  | 0.039  | 0.029  | 0.053  | 0.053  |
| 6 | 0.061  | 0.091  | 0.072  | 0.106  | 0.124  |
| 7 | 0.038  | 0.066  | 0.136  | 0.180  | 0.109  |

表B.1-5 各单元的标准差的平方

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0033  | 0.0033  | 0.0130  | 0.0221  | 0.0298  |
| 2 | 0.0032  | 0.0084  | 0.0093  | 0.0100  | 0.0122  |
| 3 | 0.0019  | 0.0029  | 0.0079  | 0.0102  | 0.0169  |
| 4 | 0.0021  | 0.0050  | 0.0041  | 0.0050  | 0.0092  |
|  |  |  |  |  |  |
| 表B.1-5 各单元的标准差的平方(续) |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 5 | 0.0012  | 0.0016  | 0.0008  | 0.0028  | 0.0028  |
| 6 | 0.0037  | 0.0083  | 0.0052  | 0.0112  | 0.0153  |
| 7 | 0.0014  | 0.0044  | 0.0184  | 0.0323  | 0.0119  |

1.2 一致性和离群值的检查

1.2.1 柯克伦检验

表B.1-6 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| Smax实验室 | 6 | 2 | 7 | 7 | 1 |
| Smax值 | 0.061  | 0.092  | 0.136  | 0.180  | 0.173  |
| ∑S2 | 0.0168 | 0.0338 | 0.0587 | 0.0936 | 0.0982 |
| C | 0.2212 | 0.2485 | 0.3145 | 0.3448 | 0.3037 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | Y | N |
| C临界值 | 实验室数p=7时，科克伦检验5%临界值为0.3154，1%临界值为0.3617。 |

柯克伦检验的结果表明，4#统一样结果有可疑值。

 表B.1-7 柯克伦检验可疑值分析

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 4# |
| Smax实验室编号 | 7 |
| Max值（%） | 28.413 |
| Min值（%） | 27.745 |
| 总平均值（%） | 28.123 |
| |Max值-总平均值|（%） | 0.290 |
| |Min值-总平均值|（%） | 0.378 |
| R（%） | 0.55 |

柯克伦检验可疑值分析结果表明：4#统一样结果为歧离值，可保留。无离群值。

1.2.2 格拉布斯检验

表B.1-8 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 均值的平均值 | 5.476 | 12.393 | 22.292 | 28.123 | 32.892 |
| 均值的标准差 | 0.0698 | 0.0691 | 0.0628 | 0.2845 | 0.2536 |
| 最大均值 | 5.576 | 12.484 | 22.380 | 28.340 | 33.251 |
| 最小均值 | 5.393 | 12.310 | 22.202 | 27.556 | 32.642 |
| Gmax | 1.435  | 1.315  | 1.415  | 0.763  | 1.416  |
| Gmin | 1.186  | 1.198  | 1.428  | 1.992  | 0.984  |
| G临界值 | 实验室数p=7时，G临界值：上1%点时为2.139；上5%点时为2.020。 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

1.2.3 Sr、SR、r与R的计算

表B.1-9 精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 总平均值 | 5.476 | 12.393 | 22.292 | 28.123 | 32.892 |
| T1 | 421.63 | 954.24 | 1716.4 | 2165.4 | 2532.6 |
| T2 | 2308.97 | 11826.16 | 38263.86 | 60899.54 | 83305.04 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.1684 | 0.3381 | 0.5866 | 0.9365 | 0.9819 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.002405 | 0.004830 | 0.008379 | 0.01338 | 0.01403 |
| SL2 | 0.003432 | 0.007032 | 0.02153 | 0.02520 | 0.03461 |
| SR2 | 0.005837 | 0.01186 | 0.02991 | 0.03858 | 0.04863 |
| Sr | 0.04904  | 0.06950  | 0.09154  | 0.1157  | 0.1184  |
| SR | 0.07640  | 0.1089  | 0.1729 | 0.1964  | 0.2205  |
| r | 0.14 | 0.20 | 0.26 | 0.33 | 0.34 |
| R | 0.22 | 0.31 | 0.49 | 0.55 | 0.62 |