稀土硫化物化学分析方法

第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定

编制说明

包头稀土研究院

2025年4月

《稀土硫化物化学分析方法 第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》编制说明

（预审稿）

**一、工作简况**

**（一）任务来源**

根据2024年10月15日全国稀土标准化技术委员会文件稀土标委[2024]49号“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，开展行业标准分析方法《稀土硫化物化学分析方法第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》的研究工作，由全国稀土标准化技术委员会归口（项目计划编号：2024-0943T-XB），包头稀土研究院和包头市宏博特科技有限责任公司负责推进，项目周期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**

本标准由包头稀土研究院、包头市宏博特科技有限责任公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院、天津包钢稀土研究院有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司共8家单位共同编制。

包头稀土研究院是本标准负责起草单位。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。

包头市宏博特科技有限责任公司是本标准负责起草单位。该公司一直致力于稀土功能新材料产品的研发、生产和销售工作，旨在打造“世界级稀土硫化物研发基地”，实现为中国制造及富国强国贡献力量的梦想。宏博特公司旗下拥有一个内蒙古自治区级稀土硫化物研发中心和一家全资子公司——内蒙古卡乐思稀土环保颜料有限责任公司及相配套的质量检测中心。2023年2月与中科院包头稀土研发中心联合投资成立了内蒙古中科宏特高新科技有限责任公司，专门进行新型稀土功能材料的研发及中试。公司2021年获评内蒙古自治区级“企业技术中心”，2022年获评自治区级稀土硫化物工业设计中心。宏博特公司因2016年12月成功收购法国Solvay稀土硫化物顶端技术，自此成为目前全球唯一实现产业化生产稀土硫化物的企业，宏博特公司技术研发团队经过对法国技术的转化，现拥有稀土硫化物制备技术“气-固法”“固-固法”两种方法的自主知识产权，国内专利11项和1个国内品牌“greenTop”，收购国际专利46项和1个国际品牌“Neolor”及多个国际域名。宏博特公司于2021年1月获评国家工信部“工业企业知识产权运用试点企业”。

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司是本标准的一验单位。该公司初建于1961年，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，并在美国、日本等国家完成注册。2012年被评为“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（稀土盐类、稀土氧化物及稀土金属）、稀土功能材料产品（稀土磁性材料、抛光材料、贮氢材料、发光材料、催化材料）和部分稀土应用产品（镍氢动力电池、稀土永磁磁共振仪、LED灯珠）。经过50多年的发展，北方稀土已拥有近40家包括直属厂（分公司）、全资、控股、参股公司，分布全国10个省（市）自治区，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。多年来，北方稀土坚持“做精做细稀土原料，做强做优稀土材料，做大下游终端应用产品”的发展思路，可生产各类稀土产品11个大类、50余种、近千个规格。目前，公司冶炼分离产能8万吨/年、稀土金属产能1万吨/年，稀土原料产能位居全球第一；稀土功能材料中磁性材料合金3万吨/年，产能居全球第一；抛光材料产能14000吨/年、贮氢合金3000吨/年，占据国内市场份额半数以上；发光材料1000吨/年。在稀土应用产品领域，已建成年产100台稀土永磁磁共振成像仪生产基地，混合汽车用圆形镍氢动力电池100万只/年能力，LED封装60亿颗/年。近年来，北方稀土下游产品销售收入占比逐年增加，稀土功能材料及其延伸产品的销售收入占比超过30%，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

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司是本标准的一验单位。该公司现为中国有色矿业集团有限公司全资子公司。总资产为7.2亿元，净资产4.84亿元；现有在册正式职工391人，其中：工程师132人，高级工程师67人，教授级高级工程师36人。具有博士学位人员20人，硕士90人。国家级“中青年有突出贡献专家”1人，享受国务院政府特殊津贴优秀专家6人，获广西优秀专家称号6人，获“中国有色金属系统跨世纪学术和技术带头人”称号4人，广西“十百千”拔尖人才第二层次人才6人，广西八桂学者1人，广西区政府专家2人，特聘专家2人。柔性引进高级人才18人(其中院士8人、教授10人)。中国有色桂林矿产地质研究院下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构,拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等10余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。建院以来共提交科研成果2900多项，获国家级科技成果奖20余项，其中：特等奖1项，一等奖1项，二等奖6项。省部级以上科技成果奖320多项，其中二等奖以上90余项。中国有色桂林矿产地质研究院有限公司是国际标准化组织电子探针分析技术委员会(ISO/TC202/SC2)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（SAC/TC243）全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC229）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，主持或参与主持完成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。

天津包钢稀土研究院有限责任公司是本标准的二验单位。该公司成立于2012年，注册资本4550万元，是全国最大的综合性稀土研发机构包头稀土研究院在天津设立的独立法人实体，拥有实验楼5045平米，具备较完善的办公、科研、中试条件。天津分院成立以来，逐步形成了以技术研发、人才聚集、成果转化、创业孵化为一体的创新发展模式，向社会开放创新资源，吸引社会各界创新人才、思想、资本等共同参与创新，分享智慧，共享成果；现有职工51人，其中科研人员42人，占职工总数84%，博士或硕士37人，占职工总数74%，组建研发团队6个，累计申请专利179项，已授权118项，申请商标20余项、发表论文40余篇、参与标准起草30余项。

国标（北京）检验认证有限公司本标准的二验单位。该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。

虔东稀土集团股份有限公司(以下简称虔东集团)本标准的二验单位。该公司是一家专业从事稀土各类产品生产经营的民营企业。经过30年的快速发展，公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土资源回收、稀土加工设备制造等生产线。主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金、磁性材料、钇锆结构陶瓷和稀土深加工设备等60余种产品。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等70多个国家、省、市级新产品的研制和开发。虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，至今主持制修订了多项国、行标准：《钕铁硼废料》、《稀土复合钇锆粉》、《金属铈》、《镨钕氧化物》、《金属钐》、《钕铁硼废料化学分析方法》、《钕铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等等，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，累积了丰富的经验。

有研稀土新材料股份有限公司（简称有研稀土）本标准的二验单位。该公司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。70多年来，累计开发了400余项先进的稀土冶炼、分离提纯、稀土金属及合金，以及稀土功能材料技术成果，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（国外100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的建立、发展和调整升级做出了突出贡献。有研稀土一直积极参与标准的制修订工作，牵头/参与制定了《稀土术语-稀土金属及合金》、《稀土术语-稀土矿产品及化合物》、《高纯金属铽》、《快淬钕铁硼永磁粉》、《高纯稀土金属化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》、《稀土铁合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定（ICP、OES）》、《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分 碳、硫的测定 高频-红外吸收法》等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《中国的稀土状况与政策》白皮书，工信部《稀土行业发展规划（2016-2020年）》、《稀土行业规范条件》、科技部《稀土化合物及金属技术发展战略研究报告》，中国工程院科技咨询项目《稀土功能材料及应用发展战略研究》等稀土政策以及重点报告，为稀土行业发展献言献策。

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2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》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 |
| 翟辉、张成、杨大伟 | 负责方法1原子吸收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。 |
| 刘琴、于勇海、高俊丽 | 负责方法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。 |
| 吴英昕、阳兆鸿、张征莲、古娜、孙浩然、曾志平 | 一验，对分析方法条件实验完成验证，提供精密度数据 |
| 蔡伟亭、王安丽、强文志、张林娜、刘小建、温斌、王东杰、闫晨 | 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**

稀土硫化物是稀土资源开发利用的重要产品。其中，锂、锌、钠、硅元素是合成稀土硫化物工艺中引入的掺杂元素，以改进稀土硫化物的理化性能，满足不同的使用环境。在国家政策的支持下，稀土硫化物已经逐步成为被市场认可的、性能卓越、应用广泛的颜料产品，发展趋势一路向好。因此，为了更好适应稀土行业变化，完善稀土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，建立了行业标准《稀土硫化物化学分析方法 第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》其中包含了电感耦合等离子体发射光谱仪测定氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量以及原子吸收光谱法测定氧化锂、氧化锌、氧化钠含量的方法，为稀土硫化物的生产、贸易提供更快捷、稳定的方法，同时对国内、国外该类产品的质量控制提供一个可借鉴的标准参照，具有一定的经济和广泛的社会效益。

**2、可行性简述**

稀土硫化物作为颜料在应用过程中，氧化锂和氧化钠作为掺杂剂和助色剂起到稳色和变色的作用。同时在稀土硫化物颜料表面包覆一层透明的惰性氧化物（例如二氧化硅和氧化锌）作为“保护膜”可以提高稀土颜料的热稳定性和化学稳定性，这种氧化物薄膜既不影响颜料的色泽还可以提升颜料的性质。因此探究稀土硫化物中氧化钠、氧化锂、氧化锌和二氧化硅含量的测定至关重要。原子吸收光谱法和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，具备作为稀土硫化物中氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量分析方法开发研究的条件。针对稀土硫化物中氧化锂、氧化钠、氧化锌、二氧化硅含量的测定，开展原子吸收光谱法（除二氧化硅）和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，又可丰富稀土硫化物中氧化锂、氧化钠、氧化锌、二氧化硅定量分析途径，对我国行业标准体系的完善具有重要意义。

**（四）主要工作过程**

**1、预研阶段**

根据现有稀土硫化物产品中不同梯度的氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的分析，原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法具有极高的应用频率。起草单位通过广泛检索文献资料，全面查阅相关标准，对国际、国内稀土硫化物市场的现状展开调研。针对稀土硫化物中氧化锂、氧化锌、氧化钠及二氧化硅不同含量梯度，同时参考现阶段较为成熟的硫化铈、硫化镧铈、硫化钐等稀土硫化物产品标准。其中，硫化铈中Na₂O/REO含量为3.20%±0.40%，Li₂O/REO含量为0.80%±0.20%；硫化镧铈中Na₂O/REO含量为3.20%±0.40%；硫化钐中Na₂O/REO与Li₂O/REO含量分别为4.00%±0.50%和2.50%±0.50%。基于上述调研结果，起草单位制定了采用原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法的研究方案，随后开展实验工作。经过反复的实验验证与参数优化，形成针对稀土硫化物成分分析的有效方法。

**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2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》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2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》负责起草单位为包头稀土研究院和包头市宏博特科技有限责任公司，中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院、天津包钢稀土研究院有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司6家单位参与起草。会议确定了本标准的研制时间进度为一年，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，起草单位安排技术骨干人员于2024年10月成立《稀土硫化物化学分析方法 第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》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1月17日，《硫化稀土化学分析方法 第2部分氧化锂、氧化钠、氧化锌及氧化硅量的测定》行业标准起草工作群建立。

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，形成XB/T《稀土硫化物化学分析方法 第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》征求意见稿。

各验证单位提出的技术意见见表2、表3。

表2 原子吸收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 | 方法的测定范围如何确定？ | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 方法的测定范围是根据产品标准制定的，并在其基础上扩大，满足现有产品要求。 |
| 2 | 报告中标准溶液以氧化物计，题目也是氧化物量的测定，因此建议测定结果及相关描述统一以氧化物来表示。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 研究实验过程中采用的标准溶液（以单质计）是购买的，只要把要讨论问题阐述清楚即可，不需要硬性统一。 |
| 3 | 精密度试验表格设定，建议11次测定数据分开统计，不要放在一起，否则不利于后期数据统计和计算。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 论文中表格一般要求设定三线表。 |
| 4 | 3.6中“在样品（Na-1）测定溶液中加入干扰元素（硅、氟）10µg，再标加锂1.0µg/mL，”描述不清楚，最终配制成多大浓度的。建议可描述为“在样品（Na-1）测定溶液中加入干扰元素硅、氟，加1.0µg/mL氧化锂标准溶液，制成硅浓度为10ug/mL、氟浓度为10ug/mL和氧化锂浓度为1.0ug/mL的待测溶液。”氧化钠、氧化锌也需要重新描述。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 确定本方法是“稀土硫化物分析方法”还是“硫化稀土分析方法”原子吸收分光光度法和ICP-OES法名称不统一。另外是原子吸收光谱法，还是原子吸收分光光度法，需要确认。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 3.7.1标加回收实验，标加回收率为92.5%~10.5.1%，数据输入错误。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 题目错误，没有二氧化硅量的测定。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 本标准包含两种测定方法，方法1不涉及二氧化硅量的测定。 |
| 8 | 3.1溶解方法的选择和3.2称样量的选择使用的是Li-3、Li-2是哪个？ | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 3.1溶解方法锂的定选择使用的是Li-2，称样量的选择试验锂的测定使用的是Li-1。 |
| 9 | 3.8.3精密度试验使用的是Li-3还是Zn-3？ | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 | 已修改 |

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 | 表1中，称样量建议由原来0.2g，改为0.20g（精确至0.0001g），或者写成0.2000g | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 表3 待测元素换算系数，改为下表形式，待测元素k Li 0.4647 Na 0.7418 Zn 0.8034 Si 0.4674 k 重新描述为：“k ——待测元素单质和氧化物的换算系数，见表3。计算单质含量时，k=1。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 方法测定范围设定较小，建议适当放大。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 方法的测定范围是根据产品标准制定的，并在其基础上扩大，满足现有产品要求。 |
| 4 | 分析谱线建议增加Si分析谱线：252.412nm。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 没有对16#、17#样品的描述，不清楚是什么样品，建议增加对这2个样品的描述。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 放置时间试验：试验只考察放置时间长对测定结果的影响，未考察分析试液多长时间内可以稳定。建议增加放置10min点 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 未采纳 | 定容摇匀后的溶液在短时间内是稳定的，不受时间影响。因此放置时间试验只考察长时间放置对测定结果的影响。 |
| 7 | 建议测定下限计算时，给出进样浓度。“表12 方法检出限和测定下限”中检出限/%数据需重新确认。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 部分采纳 | 测定下限时是将流程空白溶液进行11次测定，计算标准偏差，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中的锌元素测定下限计算错误，已修改。 |
| 8 | 6.5准确度试验 部分加标回收率结果需再核对 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 未采纳 | 在原液中标加，计算加标回收率时考虑了体积的变化，不是直接利用测定浓度除以标加浓度计算得出。 |
| 9 | 6.6精密度试验部分加标的单位应为体积，ug/mL改成mL | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 未采纳 | 只规定最终标加浓度，未严格规定具体使用多少体积，只要满足浓度即可。 |
| 10 | 报告多处μg/mL写成ug/mL。 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 采纳 |  |
| 11 | 标准贮存溶液建议增加：或使用市售有证标准标准溶液。 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 采纳 | 已在标准稿处写明 |
| 12 | 存在两个表4。 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 采纳 | 已修改 |
| 13 | 结果计算公式应改为。 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 采纳 | 已修改 |
| 14 | 表16 硅元素加标回收试验14#样品加标量是否需扩大 | 中国有色桂林矿产地质研究院 | 采纳 | 已按建议增加加标回收试验 |

1. **征集意见阶段**

2025年4月7日，将预审稿发出征集意见。

1. **预审阶段**

2025年4月23~25日，在全国稀土标准化技术委员会2025年第二次工作会议上，对《稀土硫化物化学分析方法 第2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》进行了预审，与会专家审阅了相关资料，听取了标准牵头单位的工作汇报，经质询、讨论，提出了具体的修改意见。

1. **审定阶段**
2. **报批阶段**

**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：本次标准制定包含原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱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：根据现行稀土硫化物产品标准指标要求，本标准首次提出了利用原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土硫化物中氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅的含量，为实验室不同含量范围氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量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**

1. **测定方法选择及确定**

本标准是首次制定，考虑使用较广泛的仪器且满足产品及质量控制检测需求，采用电感耦合等离子体发射光谱法和原子吸收光谱法测定稀土硫化物中不同梯度氧化锂、氧化钠、氧化锌含量，采用电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土硫化物中不同梯度二氧化硅含量，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2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》适用于稀土硫化物中氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定。共包含2个方法：原子吸收光谱法（方法1）、电感耦合等离子体发射光谱法（方法2）。确定该标准中各元素测定范围为：氧化锂为0.10%~3.00%，氧化钠为0.50%~5.00%，氧化锌为0.50%~5.00，二氧化硅为1.00~5.00%。

**（二）主要试验和验证情况分析**

**方法1 原子吸收光谱法**

**1 方法提要**

稀土硫化物经盐酸及硝酸溶解，在5%的硝酸/盐酸介质中，于原子吸收光谱仪上用空气-乙炔火焰，采用标准曲线法测定氧化锂、氧化钠、氧化锌量。

**2 实验条件选择**

2.1 样品前处理条件实验

2.1.1溶样方法的选择

以统一样Li-2、Na-3、Zn-3进行溶解方法的选择实验，结果见表4。从表中数据可知，以下列几种方式溶解样品，氧化锂的测定结果基本一致，但是从样品溶解情况来看，样品应先加盐酸溶解后，再加硝酸助溶，溶液溶解情况较好，本实验样品先加5 mL盐酸溶解，加热至无剧烈反应后，加2 mL硝酸助溶。

表4溶样方法的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果（%） | 盐酸量（mL）+硝酸量（mL） | | | | | | | | | | | |
| 5.0+0 | | 5.0+0.5 | | 5.0+1.0 | | 5.0+2.0 | | 5.0+3.0 | | 0+5.0 | |
| 样品溶解  情况 | 溶液有  少量混浊 | | 溶液较清亮 | | 溶液较清亮 | | 溶液较清亮 | | 溶液较清亮 | | 溶液有少量混浊 | |
| Li2O | 1.32 | 1.33 | 1.31 | 1.32 | 1.30 | 1.32 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| Na2O | 3.73 | 3.74 | 3.68 | 3.72 | 3.73 | 3.76 | 3.77 | 3.72 | 3.71 | 3.74 | 3.72 | 3.75 |
| ZnO | 3.61 | 3.58 | 3.55 | 3.57 | 3.58 | 3.56 | 3.54 | 3.56 | 3.54 | 3.56 | 3.58 | 3.56 |

2.1.2称样量的选择

以统一样Li-1、Na-3、Zn-3进行不同称样量的选择实验，加入5 mL盐酸加热溶解，再加2 mL硝酸助溶。溶解至样品完全分解，取下，冷却。实验结果见表5。实验结果表明**，**称样量为0.20 g~0.30 g（精确至0.0001 g），氧化锂、氧化钠、氧化锌测定精密度较好，但由于原子吸收光谱法测定线性范围有限，本试验选择0.20 g（精确至0.0001g）。

表5称样量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果（%） | 称样量（g） | | | | | |
| 0.10 | | 0.20 | | 0.30 | |
| Li2O | 1.51 | 1.45 | 1.48 | 1.48 | 1.45 | 1.47 |
| Na2O | 3.64 | 3.57 | 3.79 | 3.79 | 3.79 | 3.76 |
| ZnO | 3.49 | 3.56 | 3.56 | 3.53 | 3.58 | 3.55 |

2.2燃烧头高度的选择

其他条件不变，燃烧头在不同高度的条件下，测定测试溶液的吸光度。实验结果如下表6。实验结果表明，测定稀土硫化物中锂、钠、锌时，燃烧头高度变化对测定影响不大。综合测定稳定性、温度等因素，本文选择测定锂、钠、锌时，燃烧头高度为7.0 mm。

表6燃烧头高度的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 高度(mm) | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 |
| 锂(A) | 0.0990 | 0.0960 | 0.0934 | 0.0914 | 0.0926 | 0.0902 | 0.0902 | 0.0902 |
| 钠(A) | 0.168 | 0.167 | 0.166 | 0.171 | 0.171 | 0.170 | 0.169 | 0.168 |
| 锌(A) | 0.0709 | 0.0706 | 0.0718 | 0.0720 | 0.0714 | 0.0683 | 0.0700 | / |

2.3燃气流量，助燃气流量，燃烧头缝宽有关仪器参数，应尽可能在仪器状态较好的情况下，进行测试。

2.4 酸度对测定的影响

在不同的酸度条件下，分别测定样品待测溶液中锂、钠、锌的吸光度，考察酸度对测定的影响。实验结果如下表7。实验结果表明，测定稀土硫化物中锂、锌时，酸度对测定影响不大；但测定稀土硫化物中钠时，溶液酸度对测定影响较大，酸度增高则吸光度降低。综合各种因素，测定锂、钠、锌时，选择测定酸度为5%（V/V），尤其测定钠时，测定溶液的酸度应严格与标准系列溶液的酸度相匹配。

表7酸度对测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸浓度[(v/v)] | 0 | 1% | 2% | 3% | 5% | 7% |
| 锂(A) | 0.138 | 0.139 | 0.139 | 0.139 | 0.140 | 0.139 |
| 盐酸浓度[(v/v)] | 0 | 1% | 2% | 3% | 5% | 7% |
| 钠(A) | 0.173 | 0.165 | 0.155 | 0.147 | 0.132 | 0.119 |
| 锌(A) | 0.131 | 0.132 | 0.133 | 0.138 | 0.133 | 0.134 |

2.5 基体浓度对测定稀土硫化物中氧化锂、氧化钠、氧化锌量的影响

在不同基体浓度的铈、镧铈、钐的溶液中加入锂、钠、锌的标准溶液（浓度分别为0.75 µg/mL、0.3 µg/mL、0.4 µg/mL），考察不同的铈、镧铈、钐基体浓度对测定锂、钠、锌量的影响，实验结果如表8~10。实验结果表明，基体浓度为0.05~1.0mg/mL时，锂量的标加回收率90.0%~100.6%。基体浓度>2.0 mg/mL时，锂的回收率78%~86.0%，因此，稀土基体浓度<0.2 mg/mL时，对锂的测定基本无影响。基体浓度为0.01~0.5 mg/mL时，钠及锌量的标加回收率98.4%~114.4%，基体浓度<0.5 mg/mL时，对钠和锌的测定基本无影响。

表8铈基体量对锂、钠、锌量的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基体浓度(mg/mL) | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 锂回收率(%) | 99.1 | 97.1 | 96.6 | 90.7 | 91.7 | 78.0 |
| 基体浓度(mg/mL) | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | / |
| 钠回收率(%) | 98.4 | 101.1 | 101.8 | 102.4 | 104.2 | / |
| 锌回收率(%) | 99.6 | 99.1 | 98.4 | 99.6 | 99.5 | / |

表9镧铈基体量对锂、钠、锌量的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基体浓度(mg/mL) | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 锂回收率(%) | 100.6 | 97.0 | 91.2 | 90.1 | 90.0 | 84.4 |
| 基体浓度(mg/mL) | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | / |
| 钠回收率(%) | 103.6 | 102.7 | 103.1 | 101.9 | 104.5 | / |
| 锌回收率(%) | 98.6 | 97.7 | 100.3 | 99.7 | 101.2 | / |

表10钐基体量对锂、钠、锌量的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基体浓度(mg/ mL) | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 锂回收率(%) | 99.1 | 99.9 | 98.6 | 98.4 | 96.4 | 86.0 |
| 基体浓度(mg/ mL) | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | / |
| 钠回收率(%) | 100.8 | 102.4 | 101.8 | 108.3 | 114.4 | / |
| 锌回收率(%) | 99.5 | 101.4 | 99.1 | 102.3 | 105.2 | / |

2.6共存元素干扰

在样品（Na-1）测定溶液中加入干扰元素硅、氟，加1.0 µg/mL氧化锂标准溶液，制成干扰元素（硅、氟）为10 µg/mL和氧化锂浓度为1.0 µg/mL的待测溶液。测定溶液中锂浓度，考察干扰元素对锂的影响，经测定回收率为95.5~98.0%。由干扰实验可知，样品中共存元素硅、氟、钠、锌等对锂的干扰可忽略。

在样品（Li-3）测定溶液中加入干扰元素氟，加0.5 µg/mL氧化钠标准溶液，制成制成干扰元素（氟）为10 µg/mL和氧化钠浓度为0.5 µg/mL的待测溶液。测定溶液中钠浓度，考察干扰元素对钠的影响，经测定回收率为94.8~96.6%。由干扰实验可知，样品中共存元素氟、锂、锌等对钠的干扰可忽略。

在样品（Zn-2）测定溶液中加入干扰元素硅、氟，加0.4 µg/mL氧化锌标准溶液，制成干扰元素（硅、氟）为10 µg/mL和氧化锌浓度为0.4 µg/mL的待测溶液。测定溶液中锌浓度，考察干扰元素对锌的影响，经测定回收率为102.4~107.3%由干扰实验可知，样品中共存元素硅、氟、钠等对锌的干扰可忽略。

表11共存元素干扰实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 测定溶液中钠量  (µg/mL) | 锂加入量(µg/mL) | 测得锂量(µg/mL) | 回收率(%) |
| Na-1 | 0.050 | 1.00 | 1.005 | 95.5 |
| 0.056 | 1.00 | 1.036 | 98.0 |
| 样品号 | 测定溶液中钠量(µg/mL) | 钠加入量(µg/mL) | 测得钠量(µg/mL) | 回收率(%) |
| Li-3 | 0.001 | 0.50 | 0.475 | 94.8 |
| 0.001 | 0.50 | 0.484 | 96.6 |
| 样品号 | 测定溶液中锌量(µg/mL) | 锌加入量(µg/mL) | 测得锌量(µg/mL) | 回收率(%) |
| Zn-2 | 0.0205 | 0.40 | 0.430 | 102.4 |
| 0.0198 | 0.40 | 0.449 | 107.3 |

2.7准确度实验

2.7.1标加回收实验

统一样Li-1、Zn-2中加入若干体积的锂、钠、锌标准溶液（浓度：1 mg/mL），按照试验方法进行试验，试验结果见表12~14。实验结果表明，标加回收率为92.5%~105.1%，采用实验方法测定样品中锂量、钠量及锌量，数据准确可靠。

表12锂量标加实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 样品中锂量（µg） | 锂加入量（µg） | 测的锂量（µg） | 回收率（%） |
| Li-1 | 1406.0 | 500 | 1869 | 92.5 |
| 1410.0 | 500 | 1880 | 94.0 |
| 1402.0 | 1000 | 2340 | 93.8 |
| 1400.0 | 1000 | 2330 | 93.0 |
| 1412.0 | 4000 | 5440 | 100.7 |
| 1420.0 | 4000 | 5424 | 100.1 |

表13钠量标加实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 样品中钠量（µg） | 钠加入量（µg） | 测的钠量（µg） | 回收率（%） |
| Li-1 | 280.0 | 500 | 778.4 | 99.7 |
| 280.0 | 500 | 750.2 | 94.0 |
| 281.7 | 8000 | 8337.5 | 100.7 |
| 281.0 | 8000 | 8441.7 | 102.0 |

表14锌量标加实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 样品中锌量（µg） | 锌加入量（µg） | 测的锌量（µg） | 回收率（%） |
| Zn-2 | 97.6 | 1000 | 1054.8 | 95.7 |
| 94.2 | 1000 | 1072.2 | 97.8 |
| 93.8 | 2000 | 2015.5 | 96.1 |
| 89.1 | 2000 | 2042.0 | 97.6 |
| 89.9 | 4000 | 3907.4 | 95.4 |
| 96.4 | 4000 | 3918.6 | 95.6 |
| 6124.3 | 2000 | 7990.2 | 93.3 |
| 6124.3 | 2000 | 8226.4 | 105.1 |

2.7.2不同方法比对实验

对统一样，进行不同方法结果比对，结果见表15~17。由表可得出，本法与ICP-OES法的测定结果比较吻合。

表15氧化锂量对照实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原子吸收光谱法测定结果/% | ICP-OES法测定结果/% |
| Li-1 | 0.708 | 0.750 |
| Li-3 | 1.489 | 1.440 |

表16氧化钠量对照实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原子吸收光谱法测定结果/% | ICP-OES法测定结果/% |
| Na-1 | 2.453 | 2.390 |
| Na-3 | 3.956 | 3.827 |

表17氧化锌量对照实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原子吸收光谱法测定结果/% | ICP-OES法测定结果/% |
| 合成样1 | 0.497 | 0.465 |
| 合成样2 | 1.244 | 1.199 |
| Zn-3 | 3.610 | 3.570 |

2.8 精密度试验

目前，稀土硫化物产品中氧化锂量、氧化钠量及氧化锌量不能同时满足检测方法低、中、高含量样品的要求，所以本文采用统一样及标加合成样品进行精密度试验。

2.8.1 锂精密度试验

称取样品（Na-1）0.20 g（精确至0.0001 g），溶解后移入100 mL容量瓶中分别标加锂标准溶液（450 µg、2000 µg）制成2个合成样品，按实验方法对统一样Li-1、Li-3及Na-1的两个标加合成样进行11次测定，计算测定结果的平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表18。

表18精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测得氧化锂含量/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| Na-1标加 450 µg | 0.450、0.473、0.462、0.451、0.471、0.470、0.467、0.469、0.447、0.460、0.445 | 0.460 | 0.010 | 2.28 |
| Li-1 | 0.710、0.729、0.708、0.696、0.703、0.710、0.706、0.702、0.729、0.682、0.690 | 0.706 | 0.014 | 2.03 |
| Li-3 | 1.486、1.508、1.459、1.445、1.531、1.502、1.488、1.488、1.502、1.516、1.452 | 1.489 | 0.027 | 1.83 |
| Na-1标加 2000 µg | 2.163、2.105、2.174、2.181、2.104、2.091、2.140、2.136、2.108、2.231、2.240 | 2.152 | 0.051 | 2.37 |

2.8.2 钠精密度试验

称取样品（Li-1）0.20 g（精确至0.0001 g），溶解后移入100 mL容量瓶中分别标加钠标准溶液（500 µg、8000 µg）制成2个合成样品，按实验方法对统一样Na-1、Na-3及Li-1的2个标加合成样进行11次测定，计算测定结果的平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表19。

表19精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测得氧化钠含量/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| Li-1标加 500 µg | 0.533、0.502、0.521、0.524、0.524、0.505、0.520、0.513、0.523、0.505、0.515 | 0.517 | 0.0097 | 1.89 |
| Na-1 | 2.418、2.506、2.517、2.515、2.451、2.453、2.488、2.458、2.410、2.483、2.487 | 2.471 | 0.037 | 1.48 |
| Na-3 | 3.929、3.959、3.983、3.980、3.980、3.866、3.886、3.994、3.974、4.036、3.931 | 3.956 | 0.049 | 1.24 |
| Li-1标加 8000µg | 5.378、5.491、5.619、5.604、5.544、5.689、5.619、5.509、5.488、5.551、5.471 | 5.542 | 0.087 | 1.57 |

2.8.3 锌精密度试验

称取样品（Zn-1）0.20g（精确至0.0001 g），溶解后移入100 mL容量瓶中分别标加锌标准溶液（750 µg、2000 µg）；称取样品（Zn-3）0.20 g（精确至0.0001 g），溶解后移入100 mL容量瓶中，标加锌标准溶液（2000 µg）制成3个合成样品，按实验方法对统一样Li-3及3个标加合成样进行11次测定，计算测定结果的平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表20。

表20精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测得氧化锂含量/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| Zn-1标加 750 µg | 0.500、0.499、0.509、0.496、0.496、0.502、0.497、0.508、0.501、0.507、0.498 | 0.501 | 0.0048 | 0.97 |
| Zn-1标加 2000µg | 1.246、1.225、1.216、1.238、1.204、1.202、1.260、1.276、1.261、1.276、1.269 | 1.243 | 0.028 | 2.25 |
| Li-3 | 3.768、3.728、3.790、3.786、3.708、3.741、3.698、3.726、3.676、3.695、3.740 | 3.732 | 0.037 | 0.99 |
| Zn-3标加 2000µg | 4.889、4.907、5.003、4.911、4.889、4.931、4.854、4.821、4.860、4.861、4.898 | 4.893 | 0.048 | 0.98 |

2.9 检出限实验

按实验方法制取流程空白溶液。移取5 mL空白溶液移入50 mL容量瓶中，补加2.5 mL硝酸，用水稀释至刻度，混匀，测氧化锂量；移取5 mL空白溶液移入50 mL容量瓶中，补加2.5 mL盐酸，用水稀释至刻度，混匀，测氧化钠和氧化锌量。实验结果见表21（空白溶液分别测定11次）。

表21检出限实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 氧化钠 | 氧化锌 | 氧化锂 |
| 标准偏差/μg/mL | 0.0043 | 0.0059 | 0.010 |
| 方法检出限/μg/mL | 0.012 | 0.017 | 0.028 |
| 方法检出限/% | 0.0059 | 0.0081 | 0.014 |
| 检测下限/% | 0.018 | 0.025 | 0.042 |

**3．结论**

3.1进行仪器条件的优化实验，选择燃烧头高度分别为7.0 mm，燃气流量为1.2 L·min-1，助燃气流量为1.0 L·min-1。

3.2样品先采用盐酸溶解，再加少量硝酸助溶。

3.3本文称样量选择0.20 g（精确至0.0001 g）。

3.4测定稀土硫化物中锂、锌时，酸度对测定影响不大；但测定稀土硫化物中钠时，溶液酸度对测定影响较大，酸度增高则吸光度单调降低。综合各种因素，测定锂、钠、锌时，选择测定酸度为5%（V/V），尤其测定钠时，测定溶液的酸度应严格与标准系列溶液的酸度相匹配。

3.5基体浓度为0.05~1.0 mg/mL时，锂量的标加回收率90.0%~100.6%。基体浓度>2.0 mg/mL时，锂的回收率78%~86.0%，但是，稀土基体浓度<0.2 mg/mL时，对锂的测定基本无影响。基体浓度为0.01~0.5 mg/mL时，钠及锌量的标加回收率98.4%~114.4%，基体浓度<0.5 mg/mL时，对钠和锌的测定基本无影响。

3.6通过对统一样进行不同浓度锂、钠及锌的标加回收试验，回收率为92.5%~105.1%，可知，采用实验方法测定样品中氧化锂量、氧化钠量及氧化锌量，数据准确可靠。

3.7对统一样及标加样品进行精密度实验，RSD＜2.40%。

1. **统一样样品名称及编号**

标准应涉及目前应有的产品及测定元素对应的含量范围，选择以下不同基体、各元素含量不同的样品为统一样，具体见表22。

表22统一样样品名称及编号

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品名称 | 样品编号 | 元素及含量/% | | |
| 氧化锂 | 氧化钠 | 氧化锌 |
| 1 | 硫化铈 | Li-1 | 0.70 | 0 | 3.04 |
| 2 | 硫化钐 | Li-2 | 1.43 | 0 | 3.67 |
| 3 | 硫化钐 | Li-3 | 1.44 | 0 | 3.74 |
| 4 | 硫化铈 | Na-1 | 0 | 2.47 | 3.09 |
| 5 | 硫化钐 | Na-2 | 0.4 | 2.40 | 3.15 |
| 6 | 硫化钐 | Na-3 | 0 | 3.73 | 2.87 |
| 7 | 硫化镧铈 | Zn-1 | 0 | 2.50 | 0 |
| 8 | 硫化镧铈 | Zn-2 | 0 | 2.76 | 0 |
| 9 | 硫化镧铈 | Zn-3 | 0 | 2.42 | 3.61 |

**方法2 电感耦合等离子体发射光谱法**

1 方法提要

样品经盐酸和硝酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪，在稀酸介质中测定氧化锂、氧化锌、氧化钠和二氧化硅含量。

2 实验条件优化

2.1 共存元素干扰及谱线选择试验

稀土硫化物主要是指稀土元素和硫元素构成的化合物。其中稀土元素占比在75%-90%之间。因此在进行共存元素干扰及谱线选择试验时，要综合考虑各稀土元素对待测元素的影响以及待测元素锂、钠、锌和硅之间的影响。

在各稀土元素浓度为500 μg/mL的溶液中标加5 μg/mL的待测元素，通过各待测元素在不同谱线下的测定值来考察十五个稀土元素对待测元素的干扰情况，以及进一步选出各待测元素最合适的分析线，结果如表23所示。同时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8。推荐分析线的工作曲线谱图见图1。

表23 待测元素在各分析线下的测定值(μg/mL)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基底元素 | Li | | Na | | Zn | | | Si | | | | |
| 610.365nm | 670.783nm | 588.995nm | 589.592nm | 202.548nm | 206.200nm | 213.857nm | 212.412nm | 250.690nm | 251.611nm | 288.158nm | 252.412nm |
| La | 5.22 | 4.85 | 5.22 | 5.13 | 4.68 | 4.76 | 4.82 | 5.00 | 5.03 | 4.94 | 4.97 | 4.95 |
| Ce | 5.09 | 4.82 | 5.46 | 5.36 | 4.72 | 4.79 | 4.76 | 5.22 | 5.19 | 5.27 | 5.59 | 5.19 |
| Pr | 6.53 | 4.88 | 5.24 | 5.46 | 4.65 | 4.69 | 4.71 | 5.04 | 5.22 | 5.05 | 5.77 | 5.09 |
| Nd | 4.49 | 5.06 | 2.78 | 5.60 | 4.64 | 4.72 | 4.82 | 5.08 | 5.44 | 5.14 | 5.39 | 5.45 |
| Sm | 5.90 | 5.00 | 5.69 | 5.10 | 4.77 | 4.84 | 4.91 | 5.42 | 5.26 | 5.18 | 6.16 | 5.08 |
| Eu | 5.39 | 4.88 | 5.25 | 5.16 | 4.76 | 4.84 | 4.91 | 9.04 | 5.39 | 5.27 | 5.34 | 5.89 |
| Gd | 5.35 | 4.96 | 6.10 | 5.10 | 4.65 | 4.71 | 4.80 | 5.26 | 5.12 | 5.18 | 5.30 | 5.19 |
| Tb | 4.88 | 4.98 | 5.08 | 5.19 | 4.75 | 4.80 | 4.86 | 4.95 | 5.16 | 5.98 | 5.44 | 5.87 |
| Dy | 6.59 | 5.05 | 5.18 | 5.24 | 4.61 | 4.66 | 4.85 | 5.56 | 5.08 | 5.65 | 6.06 | 4.57 |
| Ho | 5.44 | 4.96 | 4.71 | 5.05 | 4.75 | 4.85 | 4.86 | 5.81 | 6.82 | 5.04 | 4.78 | 5.07 |
| Er | 5.40 | 4.90 | 5.10 | 5.14 | 4.70 | 4.76 | 4.94 | 5.05 | 8.84 | 5.21 | 5.04 | 7.29 |
| Tm | 5.41 | 4.91 | 5.83 | 5.39 | 4.74 | 4.80 | 4.84 | 5.17 | 5.27 | 5.21 | 5.04 | 26.35 |
| Yb | 5.34 | 4.96 | 5.16 | 5.06 | 4.77 | 4.81 | 4.86 | 5.15 | 5.17 | 5.19 | 5.12 | 5.09 |
| Lu | 5.34 | 4.90 | 5.22 | 5.09 | 4.78 | 4.87 | 4.84 | 5.22 | 5.30 | 5.22 | 5.20 | 5.15 |
| Y | 5.36 | 4.98 | 5.57 | 5.18 | 4.76 | 4.73 | 4.83 | 5.02 | 5.09 | 6.28 | 4.95 | 4.99 |

图1 分析谱线工作曲线谱图

用钠标准贮存溶液、锂标准贮存溶液、锌标准贮存溶液和硅标准贮存溶液分别配制成锂元素、钠元素、锌元素、硅元素浓度为50 μg/mL的溶液。分别在此溶液中标加5 μg/mL的另外三个待测元素，通过待测元素的测定值来考察四种元素之间的干扰情况。结果如表24所示，通过测定值进而计算出的回收率可知，上述共存元素对待测元素的干扰量可忽略不计。由于硅的有证标准溶液的介质中存在Na元素，故硅和钠之间的干扰也可以忽略不计。

表24 不同基体下待测元素的测定值(μg/mL)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素  基底元素 | Li | Na | Zn | Si |
| Li | / | 4.97 | 5.01 | 5.02 |
| Na | 5.01 | / | 4.99 | 4.97 |
| Zn | 5.00 | 4.98 | / | 5.02 |
| Si | 4.96 | / | 4.99 | / |

2.2 样品前处理条件试验

2.2.1样品称样量试验

试料的称样量在一定程度上既要具有代表性和均匀性，又要保证尽可能的使用较少的酸量，减少实验室耗材的使用成本。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。取1#，8#统一样样品做称样量试验，其余操作按前述样品溶解的方法进行，结果如表25所示。

由表25可知，样品1#，8#在不同称样量0.10~0.70 g（精确至0.0001 g）条件下各待测元素的值无显著区别，说明称取0.10 g（精确至0.0001 g）样品即可保证样品的均匀性。因此，结合待测元素给定的测量范围及分取倍数，最后确定本方法称样量为0.20 g（精确至0.0001 g）。

表25 称样量试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | 1#测定结果（%） | | | | 8#测定结果（%） | | | |
| Li2O | Na2O | ZnO | SiO2 | Li2O | Na2O | ZnO | SiO2 |
| 0.10 | 0.12 | 3.80 | 2.82 | 2.79 | 0.42 | 2.87 | 3.10 | 3.50 |
| 0.20 | 0.12 | 3.83 | 2.81 | 2.77 | 0.40 | 2.82 | 3.14 | 3.48 |
| 0.30 | 0.12 | 3.84 | 2.84 | 2.83 | 0.43 | 2.81 | 3.09 | 3.37 |
| 0.50 | 0.10 | 3.86 | 2.77 | 2.75 | 0.42 | 2.82 | 3.01 | 3.33 |
| 0.70 | 0.11 | 3.86 | 2.79 | 2.67 | 0.44 | 2.81 | 3.02 | 3.46 |

2.2.2 酸用量试验

试料中待测元素能否完全溶解取决于酸的用量，因此考察酸用量对样品溶解的影响是至关重要的。取8#统一样样品做酸用量试验，其余操作按前述样品溶解的方法进行。在试样中加入盐酸时有黑色绒絮状物质产生；利用硝酸溶解试样时，随着硝酸的加入会使溶液变成白色不透明乳状物质；在试样中先加入盐酸，稍加热后加入硝酸，溶液变相对澄清。将样品定容分取后，用ICP-OES测定。结果如表26所示。

由表26可知，即使是在使用两种不同种类的酸以及不同的试验现象下，氧化锂、氧化钠、氧化锌的测定结果相近。由此说明，溶液在未完全溶清的状态下，氧化锂、氧化钠、氧化锌已完全溶出。考虑到澄清溶液有助于ICP的运行，因此本方法确定将盐酸+硝酸作为溶样所使用的酸。

同时，由表26可知，酸使用量的多少对测定结果无影响。因此本方法选择加入5 mL盐酸+2 mL硝酸。

表26 酸用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸用量（mL） | | 测定结果（%） | | | |
| Li2O | Na2O | ZnO |
| HCl | 5 | 0.42 | 2.82 | 3.06 |
| 10 | 0.42 | 2.82 | 3.01 |
| 15 | 0.43 | 2.87 | 3.09 |
| HNO3 | 5 | 0.42 | 2.84 | 3.08 |
| 10 | 0.42 | 2.86 | 3.07 |
| 15 | 0.42 | 2.84 | 3.06 |
| HCl+HNO3 | 4+1 | 0.42 | 2.83 | 3.06 |
| 5+2 | 0.41 | 2.85 | 3.02 |
| 6+3 | 0.42 | 2.86 | 3.07 |

确定了酸的使用量为5 mL盐酸+2 mL硝酸之后，考虑到溶液体积对硅溶解效果的影响。将8#和12#统一样称取0.2000 g，在加入酸之前分别加入10 mL、20 mL、30 mL、40 mL、50 mL和60 mL的水，低温加热约5 min，测定结果如表27所示。

由表27可知，水加入量在10 mL-30 mL之间，硅的测定结果会随着加入水量的增多而变大，30 mL之后，测定结果相差不大。因此本方法确定在加入酸之前，先加入50 mL的水低温加热约5 min，促进硅的溶解。

表27 水加入量试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水加入量 | 8#测定结果（%） | 12#测定结果（%） |
| 10 mL | 2.71 | 2.63 |
| 20 mL | 2.95 | 2.87 |
| 30 mL | 3.38 | 3.33 |
| 40 mL | 3.45 | 3.22 |
| 50 mL | 3.50 | 3.36 |
| 60 mL | 3.48 | 3.27 |

2.2.3过氧化氢加入量试验

探究过氧化氢不同使用量对待测元素测定结果的影响。取8#统一样品做过氧化氢加入量试验，其余操作按前述样品溶解的方法进行，结果如表28所示。

由上表过氧化氢加入量试验数据说明，过氧化氢是否加入，以及其加入量的多少不会对最后的测定结果产生影响。因此本试验选择不加入过氧化氢。

表28 过氧化氢加入量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H2O2使用量（mL） | 测定结果（%） | | | |
| Li2O | Na2O | ZnO | SiO2 |
| 0 | 0.42 | 2.82 | 3.07 | 3.51 |
| 1 | 0.41 | 2.81 | 3.05 | 3.36 |
| 2 | 0.42 | 2.82 | 3.01 | 3.49 |
| 4 | 0.42 | 2.79 | 3.04 | 3.42 |

2.2.4 酸度试验

根据本方法确定的分取倍数，在分取之后的溶液中不加酸以及分别加入1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL的盐酸来考察待测溶液酸度对样品测定的影响，以8#统一样品做酸度试验，结果如表29所示。

根据酸度试验可以看出，前处理加入5 mL盐酸和2 mL硝酸溶解试料后装瓶定容分取的待测溶液中，从不加酸到加入5 mL的酸，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。

表29 酸度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加酸量/mL | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 测定值/% | Li2O | 0.41 | 0.40 | 0.41 | 0.42 | 0.41 | 0.42 |
| Na2O | 2.76 | 2.79 | 2.81 | 2.84 | 2.80 | 2.77 |
| ZnO | 3.09 | 3.05 | 3.08 | 3.04 | 3.10 | 3.07 |
| SiO2 | 3.50 | 3.48 | 3.37 | 3.44 | 3.47 | 3.39 |

2.2.5 放置时间试验

考察溶液长时间放置对样品测试结果的影响，设置放置时间分别为1 h、10 h、16 h、1 d、2 d、3 d，以8#统一样品做放置时间试验，结果如表30所示。

由表30可以看出，前处理后的溶液放置时间最长至3天对样品的测试结果无影响。

表30 溶液放置时间对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 放置时间 | | 1h | 10h | 16h | 1d | 2d | 3d |
| 测定值/% | Li2O | 0.40 | 0.43 | 0.42 | 0.41 | 0.41 | 0.40 |
| Na2O | 2.79 | 2.82 | 2.87 | 2.81 | 2.77 | 2.76 |
| ZnO | 3.10 | 3.04 | 3.07 | 3.05 | 3.07 | 3.10 |
| SiO2 | 3.37 | 3.44 | 3.39 | 3.50 | 3.46 | 3.33 |

2.3 基体浓度影响试验

稀土硫化物现有的产品标准主要有硫化钐、硫化铈、硫化镧铈三种，因此主要考察不同的基体硫化钐、硫化铈以及硫化镧铈对待测元素的测定是否有影响。根据称样量及定容的体积得出本试验中最大基体浓度为2 mg/mL。因此利用氧化铈、氧化钐、氧化镧铈（*w*≥99.999%）配制成浓度为2 mg/mL的溶液，分别加入5 μg/mL的待测元素做加标回收试验，数据见表31。

表31 不同基体对锂、钠、锌、硅元素影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 不同基体 | Li2O | | Na2O | | ZnO | | SiO2 | |
| 测定值（μg/mL） | 回收率（%） | 测定值（μg/mL） | 回收率（%） | 测定值（μg/mL） | 回收率（%） | 测定值（μg/mL） | 回收率（%） |
| Sm | 4.96 | 99.2 | 4.95 | 99.0 | 5.00 | 100.0 | 4.93 | 98.6 |
| Ce | 5.01 | 100.2 | 4.82 | 96.4 | 5.02 | 100.4 | 4.97 | 99.4 |
| LaCe | 4.95 | 99.0 | 4.92 | 98.4 | 4.98 | 99.6 | 5.03 | 100.6 |

根据上述不同基体加标回收试验可以看出，在不同的基体下测定氧化锂、氧化钠、氧化锌和二氧化硅时，回收率在96.4%~100.6%之间，无基体效应影响。

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，数据见表32。

根据表32检出限和测定下限数据可以看出，结合称样量及分取倍数，本方法中氧化锂的测定下限为0.0042%，氧化钠的测定下限为0.015%，氧化锌的测定下限为0.00047%，二氧化硅的测定下限为0.0038%，根据稀土硫化物样品实际含量情况，本方法中氧化锂的测定下限定为0.10%，氧化钠的测定下限定为0.50%，氧化锌的测定下限定为0.50%，二氧化硅的测定下限定为1.00%。根据后述精密度及准确度数据结果综合考虑，将本方法中氧化锂的测定范围定为0.10%~3.00%，氧化钠的测定范围定为0.50%~5.00%，氧化锌的测定范围定为0.50%~5.00，二氧化硅的测定范围定为1.00~5.00%。

表32 方法检出限和测定下限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 空白测定值 | 标准偏差 | 检出限µg/mL | 检出限% | 测定下限% |
| Li | 0.0219、0.0231、0.0212、0.0215、0.0268、0.0246、0.0253、0.0226、0.0257、0.0236、0.0123 | 0.0039 | 0.012 | 0.0012 | 0.0042 |
| Na | 0.0110、0.0307、0.0525、0.0710、0.0723、0.0744、0.0837、0.0720、0.0507、0.0626、0.0694 | 0.022 | 0.066 | 0.0044 | 0.015 |
| Zn | 0.00718、0.00753、0.00592、0.00740、0.00532、0.00646、0.00690、0.00591、0.00668、0.00544、0.00646 | 0.00076 | 0.0023 | 0.00014 | 0.00047 |
| Si | 0.0332、0.0387、0.0454、0.0462、0.0423、0.0402、0.0400、0.0376、0.0384、0.0420、0.0392 | 0.0036 | 0.011 | 0.0012 | 0.0038 |

2.5 准确度实验

2.5.1 回收率

分别对1#~15#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锂、钠、锌、硅标准溶液，数据见下表33—表36。

表33锂元素加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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# | 1.00 | 1.28 | 2.26 | 99.0 |
| 2.00 | 1.30 | 3.24 | 98.5 |
| 3.00 | 1.34 | 4.26 | 98.7 |
| 2# | 4.00 | 6.74 | 10.30 | 95.8 |
| 6.00 | 6.71 | 12.14 | 97.2 |
| 8.00 | 6.69 | 13.75 | 95.0 |
| 3# | 1.00 | 1.36 | 2.38 | 102.0 |
| 2.00 | 1.34 | 3.41 | 103.5 |
| 4.00 | 1.37 | 5.41 | 101.0 |
| 4# | 1.00 | 1.80 | 2.82 | 102.0 |
| 2.00 | 1.78 | 3.82 | 102.0 |
| 4.00 | 1.81 | 5.78 | 99.2 |
| 5# | 1.00 | 2.20 | 3.24 | 104.0 |
| 2.00 | 2.19 | 4.17 | 99.0 |
| 4.00 | 2.23 | 6.15 | 98.0 |

表34钠元素加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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/% |
| 6# | 4.00 | 8.00 | 11.64 | 99.0 |
| 6.00 | 7.97 | 13.26 | 96.2 |
| 8.00 | 7.96 | 15.56 | 103.0 |
| 7# | 2.00 | 2.42 | 4.34 | 96.0 |
| 3.00 | 2.39 | 5.29 | 96.7 |
| 4.00 | 2.40 | 6.22 | 95.5 |
| 8# | 2.00 | 4.10 | 6.11 | 100.5 |
| 4.00 | 4.15 | 8.10 | 98.8 |
| 5.00 | 4.13 | 8.94 | 96.2 |
| 1# | 2.00 | 5.65 | 7.72 | 103.5 |
| 5.00 | 5.68 | 10.48 | 96.0 |
| 8.00 | 5.64 | 13.29 | 95.6 |
| 9# | 5.00 | 8.20 | 12.97 | 95.4 |
| 7.00 | 8.17 | 14.82 | 95.0 |
| 10.00 | 8.19 | 17.77 | 95.8 |

表35锌元素加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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/% |
| 10# | 6.00 | 8.01 | 13.51 | 99.7 |
| 8.00 | 7.97 | 15.26 | 99.1 |
| 10.00 | 8.00 | 17.07 | 98.7 |
| 11# | 1.00 | 2.02 | 3.02 | 100.0 |
| 2.00 | 2.04 | 4.02 | 99.0 |
| 4.00 | 2.01 | 6.01 | 100.0 |
| 1# | 4.00 | 4.58 | 8.58 | 100.0 |
| 5.00 | 4.56 | 9.50 | 98.8 |
| 6.00 | 4.59 | 10.62 | 100.5 |
| 12# | 4.00 | 5.82 | 9.67 | 96.2 |
| 5.00 | 5.79 | 10.60 | 96.2 |
| 6.00 | 5.80 | 11.76 | 99.3 |
| 13# | 6.00 | 7.67 | 13.57 | 98.3 |
| 8.00 | 7.69 | 15.45 | 97.0 |
| 10.00 | 7.64 | 17.27 | 96.3 |

表36硅元素加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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/% |
| 14# | 1.00 | 10.80 | 11.83 | 103.0 |
| 2.00 | 10.85 | 12.92 | 103.5 |
| 3.00 | 10.87 | 13.79 | 97.3 |
| 5.00 | 10.79 | 15.68 | 97.8 |
| 1# | 1.00 | 2.61 | 3.58 | 97.0 |
| 2.00 | 2.59 | 4.53 | 97.0 |
| 4.00 | 2.65 | 6.72 | 101.7 |
| 12# | 2.00 | 3.16 | 5.13 | 98.5 |
| 3.00 | 3.18 | 6.21 | 101.0 |
| 4.00 | 3.22 | 7.23 | 100.2 |
| 15# | 3.00 | 4.19 | 7.21 | 100.6 |
| 4.00 | 4.21 | 8.18 | 99.2 |
| 5.00 | 4.17 | 9.12 | 99.0 |

从上述各待测元素加标回收试验数据可以看出，本方法测定锂、钠、锌、硅元素的回收率在95.0~104.0之间，满足不同含量的准确度要求。

2.5.2 精密度

为考察本方法的精密度，本实验对各待测元素氧化锂、氧化钠、氧化锌、二氧化硅含量不同的统一样品进行了11次重复测定，统计平均值、标准偏差和相对标准偏差，统计结果见表37。现有的统一样有1#（硫化钐）、2#（硫化铈）、3#（硫化钐）、8#（硫化钐）、12#（硫化镧铈）、16#（硫化镧铈）、17#（硫化铈）。其中4#统一样是由0.2000 g的3#统一样中加入4 μg/mL的锂元素制成，标加的溶液全程参与样品的溶解过程，分取10倍后进行测定。同理，5#统一样是由0.2000 g的3#中标加8 μg/mL的锂元素制成，分取10倍后进行测定。6#统一样由0.2000 g的2#中加入4 μg/mL的钠元素制成，利用原液进行测定。7#统一样由0.2000 g的2#中加入20 μg/mL的钠元素，溶解后定容至100 mL容量瓶中，移取5 mL至50 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀，测定。9#统一样由0.2000 g的8#中加入40 μg/mL的钠元素制成，分取10倍后进行测定。10#统一样由0.2000 g的16#中加入8 μg/mL的锌元素制成，原液测定。11#统一样由0.2000 g的16#中加入20 μg/mL的锌元素制成，溶解后定容至100 mL容量瓶中，移取5 mL至50 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀后进行测定。13#统一样由0.2000 g的1#中加入30 μg/mL的锌元素制成，溶解后定容至100 mL容量瓶中，移取5 mL至50 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀后进行测定。14#统一样是由0.2000 g的17#中加入10 μg/mL的硅元素制成，原液测定。15#统一样是由0.2000 g的12#中加入10 μg/mL的硅元素制成，分取10倍进行测定。

表37精密度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试元素 | 测试结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 1# | Li2O | 0.124、0.129、0.115、0.125、0.125、0.121、0.119、0.121、0.114、0.116、0.121 | 0.121 | 0.0047 | 3.88 |
| 2# | Li2O | 0.742、0.758、0.721、0.724、0.733、0.721、0.725、0.736、0.724、0.719、0.721 | 0.730 | 0.0120 | 1.64 |
| 3# | Li2O | 1.379、1.394、1.404、1.425、1.373、1.404、1.414、1.454、1.429、1.398、1.403 | 1.407 | 0.0230 | 1.63 |
| 4#（合成） | Li2O | 1.913、1.898、1.946、1.895、1.924、1.867、1.932、1.893、1.912、1.855、1.905 | 1.904 | 0.0266 | 1.40 |
| 5#（合成） | Li2O | 2.395、2.464、2.385、2.421、2.422、2.451、2.398、2.413、2.412、2.433、2.434 | 2.421 | 0.0239 | 0.98 |
| 6#（合成） | Na2O | 0.521、0.491、0.521、0.498、0.491、0.494、0.484、0.504、0.488、0.509、0.513 | 0.501 | 0.0132 | 2.63 |
| 7#（合成） | Na2O | 1.622、1.589、1.557、1.564、1.533、1.492、1.482、1.583、1.564、1.592、1.522 | 1.555 | 0.0434 | 2.79 |
| 8# | Na2O | 2.784、2.852、2.863、2.789、2.864、2.755、2.796、2.844、2.831、2.815、2.766 | 2.814 | 0.0389 | 1.38 |
| 1# | Na2O | 3.762、3.851、3.942、3.965、3.897、3.864、3.798、3.858、3.921、3.857、3.939 | 3.878 | 0.0626 | 1.61 |
| 9#（合成） | Na2O | 5.549、5.469、5.538、5.592、5.585、5.566、5.519、5.459、5.568、5.521、5.539 | 5.537 | 0.0431 | 0.77 |
| 10#（合成） | ZnO | 0.482、0.494、0.512、0.493、0.504、0.494、0.485、0.484、0.496、0.505、0.494 | 0.495 | 0.0092 | 1.86 |
| 11#（合成） | ZnO | 1.275、1.259、1.253、1.254、1.264、1.263、1.242、1.251、1.264、1.239、1.228 | 1.254 | 0.0134 | 1.07 |
| 1# | ZnO | 2.862、2.984、2.894、2.866、2.942、2.968、2.912、2.831、2.815、2.894、2.921 | 2.899 | 0.0535 | 1.84 |
| 12# | ZnO | 3.621、3.694、3.735、3.768、3.712、3.642、3.785、3.714、3.694、3.757、3.762 | 3.717 | 0.0521 | 1.40 |
| 13#（合成） | ZnO | 4.782、4.714、4.684、4.733、4.715、4.766、4.781、4.742、4.713、4.659、4.655 | 4.722 | 0.0443 | 0.94 |
| 14#（合成） | SiO2 | 1.064、1.037、1.089、1.052、1.064、1.057、1.058、1.055、1.059、1.061、1.063 | 1.060 | 0.0123 | 1.16 |
| 1# | SiO2 | 2.764、2.812、2.785、2.713、2.744、2.725、2.765、2.788、2.794、2.737、2.742 | 2.761 | 0.0314 | 1.14 |
| 12# | SiO2 | 3.398、3.421、3.403、3.384、3.417、3.321、3.422、3.393、3.314、3.256、3.353 | 3.371 | 0.0538 | 1.60 |
| 15#（合成） | SiO2 | 4.384、4.397、4.424、4.365、4.382、4.389、4.464、4.379、4.395、4.426、4.466 | 4.406 | 0.0341 | 0.77 |

2.5.3方法对照试验

将统一样品按本方法分别测定氧化锂、氧化钠、氧化锌的结果，与原子吸收光谱法得出的结果进行对照。数据见下表38。

表38方法对照结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 测定元素 | 本方法/% | 原子吸收光谱法/% |
| 1# | Li2O | 0.14 | 0.12 |
| 2# | Li2O | 0.75 | 0.71 |
| 3# | Li2O | 1.43 | 1.38 |
| 4#（合成） | Li2O | 1.91 | 1.85 |
| 5#（合成） | Li2O | 2.36 | 2.30 |
| 6#（合成） | Na2O | 0.52 | 0.48 |
| 7#（合成） | Na2O | 1.63 | 1.55 |
| 8# | Na2O | 2.76 | 2.49 |
| 1# | Na2O | 3.83 | 3.96 |
| 9# | Na2O | 5.53 | 5.37 |
| 10#（合成） | ZnO | 0.50 | 0.46 |
| 11#（合成） | ZnO | 1.26 | 1.31 |
| 1# | ZnO | 2.85 | 2.96 |
| 12# | ZnO | 3.67 | 3.61 |
| 13#（合成） | ZnO | 4.77 | 4.84 |

由上表可知，不同方法比对结果一致性好，准确度满意。

3 结论

3.1 本方法采用直接酸溶、标准曲线法测定稀土硫化物中氧化锂、氧化钠、氧化锌和二氧化硅含量。

3.2 通过共存元素干扰试验选择了最优谱线。

3.3 通过前处理条件试验，选择了最优的前处理方法。

3.4 通过基体浓度试验证明本方法无基体效应影响。

3.5 通过检出限和测定下限的试验，确定本方法中氧化锂的测定范围为0.10%~3.0%、氧化钠的测定范围为0.50%~5.00%、氧化锌的测定范围为0.50%~5.00%、二氧化硅的测定范围为1.00%~5.00%。

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95.0%~104.0%之间。

3.7 通过精密度试验验证了本方法的精密度，RSD<4%。

**（三）验证数据结果分析**

1 原始数据统计

包头市宏博特科技有限责任公司及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 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。

3 重复性限和再现性限计算

实验中原子吸收光谱法和电感耦合等离子体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2部分：氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量的测定》达到国内先进水平。

**五、效益展望**

首次制定电感耦合等离子体发射光谱法和原子吸收光谱法测定稀土硫化物中氧化锂、氧化锌、氧化钠、二氧化硅含量（原子吸收光谱法只测定氧化锂、氧化锌、氧化钠）的分析方法标准。利用先进的检测方法，使适用范围覆盖了硫化铈、硫化镧铈等现有的稀土硫化物产品。不仅解决了稀土硫化物在分析方法上的标准空白，还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**

包头市宏博特科技有限责任公司

包头稀土研究院

2025年3月27日

**附件A 方法1精密度数据统计**

**A-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 | 包头市宏博特科技有限责任公司 |
| 2 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 |
| 3 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 4 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 |
| 5 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 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 |
| 7 | 有研稀土新材料股份有限公司 |

**A-2 氧化锂精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A-2.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | Na-1标加450µg | Li-1 | Li-3 | Na-1标加2000µg |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.450 | 0.710  2.506 3.959 5.491  2.517 3.983 5.619  2.515 3.98 5.604  2.451 3.98 5.544  2.453 3.866 5.689  2.488 3.886 5.619  2.458 3.994 5.509  2.41 3.974 5.488  2.483 4.036 5.551  2.487 3.931 5.471  2.325 3.98 5.288  2.325 3.963 5.327  2.325 3.977 5.338  2.325 3.963 5.311  2.332 3.923 5.335  2.312 3.923 5.291  2.319 3.963 5.317  2.319 3.936 5.289  2.298 3.936 5.278  2.292 3.963 5.327  2.333 3.923 5.318  2.360 3.817 5.438  2.401 3.912 5.542  2.357 3.919 5.493  2.427 3.943 5.603  2.399 3.832 5.589  2.382 3.878 5.588  2.446 3.853 5.613  2.408 3.827 5.576  2.438 3.931 5.388  2.443 3.896 5.476  2.451 3.817 5.420  2.423 4.056 5.418  2.35 3.987 5.339  2.329 4.032 5.512  2.413 4.015 5.379  2.406 3.973 5.426  2.431 4.021 5.502  2.467 4.005 5.47  2.414 3.936 5.382  2.386 3.882 5.215  2.435 4.062 5.436  2.394 4.085 5.479  2.533 3.942 5.367  2.522 3.942 5.383  2.476 3.985 5.357  2.545 3.956 5.37  2.542 3.996 5.389  2.545 3.986 5.362  2.456 3.982 5.378  2.493 3.964 5.377  2.555 3.97 5.361  2.538 3.938 5.353  2.486 3.949 5.35  2.530 4.000 5.565  2.518 3.977 5.475  2.528 3.960 5.480  2.576 3.863 5.514  2.541 3.847 5.562  2.576 3.929 5.519  2.548 3.903 5.539  2.567 3.834 5.451  2.563 3.859 5.375  2.573 3.847 5.517  2.582 3.834 5.389  2.421 3.956 5.545  2.419 4.001 5.495  2.418 3.967 5.419  2.389 4.015 5.512  2.404 3.987 5.498  2.418 4.019 5.464  2.399 3.978 5.511  2.408 3.956 5.456  2.444 3.911 5.522  2.415 3.925 5.461  2.407 3.998 5.54810 | 1.486 | 2.163 |
| 0.473 | 0.729 | 1.508 | 2.105 |
| 0.462 | 0.708 | 1.459 | 2.174 |
| 0.451 | 0.696 | 1.445 | 2.181 |
| 0.471 | 0.703 | 1.531 | 2.104 |
| 0.470 | 0.710 | 1.502 | 2.091 |
| 0.467 | 0.706 | 1.488 | 2.140 |
| 0.469 | 0.702 | 1.488 | 2.136 |
| 0.447 | 0.729 | 1.502 | 2.108 |
| 0.460 | 0.682 | 1.516 | 2.231 |
| 0.445 | 0.690 | 1.452 | 2.240 |
| 2 | 0.543 | 0.732 | 1.467 | 2.221 |
| 0.541 | 0.685 | 1.462 | 2.161 |
| 0.546 | 0.707 | 1.487 | 2.094 |
| 0.545 | 0.712 | 1.477 | 2.199 |
| 0.553 | 0.734 | 1.499 | 2.216 |
| 0.540 | 0.696 | 1.469 | 2.204 |
| 0.547 | 0.701 | 1.431 | 2.210 |
| 0.541 | 0.728 | 1.494 | 2.147 |
| 0.544 | 0.716 | 1.438 | 2.194 |
| 0.549 | 0.701 | 1.407 | 2.162 |
| 0.554 | 0.714 | 1.422 | 2.274 |
| 3 | 0.440 | 0.692 | 1.447 | 2.136 |
| 0.447 | 0.717 | 1.450 | 2.182 |
| 0.447 | 0.700 | 1.389 | 2.118 |
| 0.462 | 0.692 | 1.391 | 2.142 |
| 0.462 | 0.691 | 1.416 | 2.106 |
| 0.462 | 0.698 | 1.438 | 2.112 |
| 0.463 | 0.699 | 1.403 | 2.161 |
| 0.458 | 0.688 | 1.430 | 2.102 |
| 0.458 | 0.710 | 1.437 | 2.089 |
| 0.450 | 0.693 | 1.396 | 2.176 |
| 0.453 | 0.688 | 1.429 | 2.168 |
| 4 | 0.496 | 0.752 | 1.492 | 2.130 |
| 0.504 | 0.743 | 1.509 | 2.128 |
| 0.487 | 0.731 | 1.512 | 2.081 |
| 0.491 | 0.742 | 1.486 | 2.201 |
| 0.490 | 0.749 | 1.511 | 2.212 |
| 0.497 | 0.734 | 1.497 | 2.194 |
| 0.482 | 0.750 | 1.505 | 2.095 |
| 0.483 | 0.742 | 1.513 | 2.219 |
| 0.495 | 0.735 | 1.494 | 2.187 |
| 0.489 | 0.746 | 1.503 | 2.099 |
| 0.500 | 0.758 | 1.521 | 2.215 |
| 5 | 0.459 | 0.708 | 1.468 | 2.078 |
| 0.476 | 0.714 | 1.488 | 2.095 |
| 0.474 | 0.720 | 1.479 | 2.091 |
| 0.482 | 0.711 | 1.493 | 2.090 |
| 0.455 | 0.702 | 1.486 | 2.086 |
| 0.468 | 0.704 | 1.475 | 2.089 |
| 0.476 | 0.720 | 1.477 | 2.098 |
| 0.462 | 0.714 | 1.489 | 2.094 |
| 0.457 | 0.724 | 1.475 | 2.099 |
| 0.466 | 0.723 | 1.485 | 2.088 |
| 0.458 | 0.718 | 1.479 | 2.095 |
| 6 | 0.459 | 0.693 | 1.493 | 2.147 |
| 0.469 | 0.714 | 1.472 | 2.124 |
| 0.461 | 0.701 | 1.485 | 2.256 |
| 0.469 | 0.700 | 1.507 | 2.201 |
| 0.458 | 0.694 | 1.549 | 2.250 |
| 0.463 | 0.684 | 1.478 | 2.198 |
| 0.470 | 0.691 | 1.528 | 2.209 |
| 0.454 | 0.709 | 1.472 | 2.258 |
| 0.462 | 0.713 | 1.484 | 2.225 |
| 0.468 | 0.713 | 1.459 | 2.212 |
| 0.458 | 0.691 | 1.456 | 2.224 |
| 7 | 0.464 | 0.708 | 1.428 | 2.145 |
| 0.462 | 0.707 | 1.436 | 2.167 |
| 0.466 | 0.712 | 1.431 | 2.137 |
| 0.478 | 0.705 | 1.437 | 2.150 |
| 0.472 | 0.708 | 1.441 | 2.166 |
| 0.477 | 0.698 | 1.430 | 2.133 |
| 0.473 | 0.700 | 1.440 | 2.128 |
| 0.471 | 0.699 | 1.442 | 2.137 |
| 0.456 | 0.702 | 1.445 | 2.126 |
| 0.465 | 0.716 | 1.447 | 2.114 |
| 0.473 | 0.704 | 1.435 | 2.133 |

表A-2.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.4605 | 0.7059 | 1.4888 | 2.1521 |
| 2 | 0.5457 | 0.7115 | 1.4594 | 2.1893 |
| 3 | 0.4547 | 0.6971 | 1.4205 | 2.1356 |
| 4 | 0.4922 | 0.7438 | 1.5039 | 2.1601 |
| 5 | 0.4666 | 0.7144 | 1.4813 | 2.0912 |
| 6 | 0.4628 | 0.7003 | 1.4894 | 2.2095 |
| 7 | 0.4688 | 0.7054 | 1.4375 | 2.1396 |

表A-2.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0104 | 0.0143 | 0.0272 | 0.0510 |
| 2 | 0.0047 | 0.0155 | 0.0306 | 0.0470 |
| 3 | 0.0078 | 0.0092 | 0.0225 | 0.0325 |
| 4 | 0.0069 | 0.0082 | 0.0106 | 0.0537 |
| 5 | 0.0092 | 0.0074 | 0.0074 | 0.0060 |
| 6 | 0.0054 | 0.0105 | 0.0286 | 0.0425 |
| 7 | 0.0067 | 0.0055 | 0.0062 | 0.0163 |

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-2.4。

表A-2.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax实验室 | 1 | 2 | 2 | 4 |
| Smax值 | 0.0104 | 0.0155 | 0.0306 | 0.0537 |
| ∑S2 | 0.000402 | 0.000797 | 0.003217 | 0.010858 |
| C | 0.2733 | 0.3020 | 0.2922 | 0.2660 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | |

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-2.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.479 | 0.711 | 1.469 | 2.154 |
| 均值的标准差 | 0.0318 | 0.0155 | 0.0306 | 0.0384 |
| 最大均值 | 0.546 | 0.744 | 1.504 | 2.209 |
| 最小均值 | 0.455 | 0.697 | 1.420 | 2.091 |
| Gmax | 2.104 | 2.096 | 1.152 | 1.446 |
| Gmin | 0.755 | 0.905 | 1.574 | 1.633 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | |

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-2.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.479 | 0.711 | 1.469 | 2.154 |
| T1 | 36.865 | 54.761 | 113.088 | 165.851 |
| T2 | 17.652 | 38.947 | 166.095 | 357.258 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.00401 | 0.00798 | 0.03217 | 0.10858 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000057 | 0.000114 | 0.000460 | 0.001551 |
| SL2 | 0.0000325 | 0.0000198 | 0.0000427 | 0.0003159 |
| SR2 | 0.0000898 | 0.0001337 | 0.0005023 | 0.0018670 |
| Sr | 0.007571 | 0.010674 | 0.021439 | 0.039384 |
| SR | 0.009478 | 0.011565 | 0.022414 | 0.043209 |
| r | 0.021 | 0.030 | 0.060 | 0.110 |
| R | 0.026 | 0.032 | 0.062 | 0.121 |

**A-3 氧化钠精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A-3.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | Li-1标加500 µg | Na-1 | Na-3 | Li-1标加8000µg |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.533 | 2.418 | 3.929 | 5.378 |
| 0.502 | 2.506 | 3.959 | 5.491 |
| 0.521 | 2.517 | 3.983 | 5.619 |
| 0.524 | 2.515 | 3.980 | 5.604 |
| 0.524 | 2.451 | 3.980 | 5.544 |
| 0.505 | 2.453 | 3.866 | 5.689 |
| 0.520 | 2.488 | 3.886 | 5.619 |
| 0.513 | 2.458 | 3.994 | 5.509 |
| 0.523 | 2.410 | 3.974 | 5.488 |
| 0.505 | 2.483 | 4.036 | 5.551 |
| 0.515 | 2.487 | 3.931 | 5.471 |
| 2 | 0.519 | 2.325 | 3.980 | 5.288 |
| 0.512 | 2.325 | 3.963 | 5.327 |
| 0.509 | 2.325 | 3.977 | 5.338 |
| 0.522 | 2.325 | 3.963 | 5.311 |
| 0.516 | 2.332 | 3.923 | 5.335 |
| 0.519 | 2.312 | 3.923 | 5.291 |
| 0.519 | 2.319 | 3.963 | 5.317 |
| 0.516 | 2.319 | 3.936 | 5.289 |
| 0.516 | 2.298 | 3.936 | 5.278 |
| 0.519 | 2.292 | 3.963 | 5.327 |
| 0.519 | 2.333 | 3.923 | 5.318 |
| 3 | 0.523 | 2.360 | 3.817 | 5.438 |
| 0.500 | 2.401 | 3.912 | 5.542 |
| 0.506 | 2.357 | 3.919 | 5.493 |
| 0.512 | 2.427 | 3.943 | 5.603 |
| 0.508 | 2.399 | 3.832 | 5.589 |
| 0.501 | 2.382 | 3.878 | 5.588 |
| 0.489 | 2.446 | 3.853 | 5.613 |
| 0.513 | 2.408 | 3.827 | 5.576 |
| 0.512 | 2.438 | 3.931 | 5.388 |
| 0.503 | 2.443 | 3.896 | 5.476 |
| 0.521 | 2.451 | 3.817 | 5.420 |
| 4 | 0.506 | 2.423 | 4.056 | 5.418 |
| 0.521 | 2.350 | 3.987 | 5.339 |
| 0.517 | 2.329 | 4.032 | 5.512 |
| 0.519 | 2.413 | 4.015 | 5.379 |
| 0.512 | 2.406 | 3.973 | 5.426 |
| 0.496 | 2.431 | 4.021 | 5.502 |
| 0.513 | 2.467 | 4.005 | 5.470 |
| 0.526 | 2.414 | 3.936 | 5.382 |
| 0.529 | 2.386 | 3.882 | 5.215 |
| 0.490 | 2.435 | 4.062 | 5.436 |
| 0.527 | 2.394 | 4.085 | 5.479 |
| 5 | 0.546 | 2.533 | 3.942 | 5.367 |
| 0.553 | 2.522 | 3.942 | 5.383 |
| 0.552 | 2.476 | 3.985 | 5.357 |
| 0.542 | 2.545 | 3.956 | 5.370 |
| 0.538 | 2.542 | 3.996 | 5.389 |
| 0.533 | 2.545 | 3.986 | 5.362 |
| 0.529 | 2.456 | 3.982 | 5.378 |
| 0.556 | 2.493 | 3.964 | 5.377 |
| 0.546 | 2.555 | 3.970 | 5.361 |
| 0.550 | 2.538 | 3.938 | 5.353 |
| 0.536 | 2.486 | 3.949 | 5.350 |
| 6 | 0.563 | 2.530 | 4.000 | 5.565 |
| 0.554 | 2.518 | 3.977 | 5.475 |
| 0.548 | 2.528 | 3.960 | 5.480 |
| 0.553 | 2.576 | 3.863 | 5.514 |
| 0.549 | 2.541 | 3.847 | 5.562 |
| 0.536 | 2.576 | 3.929 | 5.519 |
| 0.551 | 2.548 | 3.903 | 5.539 |
| 0.547 | 2.567 | 3.834 | 5.451 |
| 0.554 | 2.563 | 3.859 | 5.375 |
| 0.531 | 2.573 | 3.847 | 5.517 |
| 0.546 | 2.582 | 3.834 | 5.389 |
| 7 | 0.479 | 2.421 | 3.956 | 5.545 |
| 0.471 | 2.419 | 4.001 | 5.495 |
| 0.477 | 2.418 | 3.967 | 5.419 |
| 0.468 | 2.389 | 4.015 | 5.512 |
| 0.478 | 2.404 | 3.987 | 5.498 |
| 0.475 | 2.418 | 4.019 | 5.464 |
| 0.474 | 2.399 | 3.978 | 5.511 |
| 0.471 | 2.408 | 3.956 | 5.456 |
| 0.470 | 2.444 | 3.911 | 5.522 |
| 0.467 | 2.415 | 3.925 | 5.461 |
| 0.463 | 2.407 | 3.998 | 5.548 |

表A-3.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.5168 | 2.4715 | 3.9562 | 5.5421 |
| 2 | 0.5169 | 2.3186 | 3.9500 | 5.3108 |
| 3 | 0.5080 | 2.4102 | 3.8750 | 5.5205 |
| 4 | 0.5142 | 2.4044 | 4.0049 | 5.4144 |
| 5 | 0.5437 | 2.5174 | 3.9645 | 5.3679 |
| 6 | 0.5484 | 2.5547 | 3.8957 | 5.4896 |
| 7 | 0.4721 | 2.4129 | 3.9739 | 5.4937 |

表A-3.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0097 | 0.0366 | 0.0494 | 0.0871 |
| 2 | 0.0037 | 0.0131 | 0.0221 | 0.0210 |
| 3 | 0.0098 | 0.0338 | 0.0478 | 0.0808 |
| 4 | 0.0126 | 0.0389 | 0.0588 | 0.0853 |
| 5 | 0.0088 | 0.0336 | 0.0205 | 0.0127 |
| 6 | 0.0088 | 0.0226 | 0.0612 | 0.0637 |
| 7 | 0.0050 | 0.0142 | 0.0350 | 0.0400 |

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-3.4。

表A-3.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax实验室 | 4 | 4 | 6 | 1 |
| Smax值 | 0.0126 | 0.0389 | 0.0612 | 0.0871 |
| ∑S2 | 0.0002 | 0.0061 | 0.0141 | 0.0277 |
| C | 0.2928 | 0.2522 | 0.2667 | 0.2744 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | |

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-3.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.518 | 2.441 | 3.946 | 5.448 |
| 均值的标准差 | 0.0251 | 0.0793 | 0.0452 | 0.0859 |
| 最大均值 | 0.548 | 2.555 | 4.005 | 5.542 |
| 最小均值 | 0.472 | 2.319 | 3.875 | 5.311 |
| Gmax | 1.239 | 1.429 | 1.308 | 1.090 |
| Gmin | 1.790 | 1.547 | 1.564 | 1.602 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | |

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-3.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.518 | 2.441 | 3.946 | 5.448 |
| T1 | 39.821 | 187.986 | 303.823 | 419.530 |
| T2 | 20.621 | 458.953 | 1198.839 | 2285.833 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.0054 | 0.0601 | 0.1408 | 0.2767 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000078 | 0.000859 | 0.002011 | 0.003953 |
| SL2 | 0.000408 | 0.0000550 | 0.0002476 | 0.0003835 |
| SR2 | 0.000486 | 0.000914 | 0.002259 | 0.004337 |
| Sr | 0.008807 | 0.029315 | 0.044850 | 0.062877 |
| SR | 0.022044 | 0.030239 | 0.047530 | 0.065856 |
| r | 0.025 | 0.082 | 0.125 | 0.176 |
| R | 0.062 | 0.085 | 0.133 | 0.184 |

**A-4 氧化锌精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A-4.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | Zn-1标加750 µg | Zn-1标加2000µg | Li-3 | Zn-3标加2000µg |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.500 | 1.246 | 3.768 | 4.889 |
| 0.499 | 1.225 | 3.728 | 4.907 |
| 0.509 | 1.216 | 3.790 | 5.003 |
| 0.496 | 1.238 | 3.786 | 4.911 |
| 0.496 | 1.204 | 3.708 | 4.889 |
| 0.502 | 1.202 | 3.741 | 4.931 |
| 0.497 | 1.260 | 3.698 | 4.854 |
| 0.508 | 1.276 | 3.726 | 4.821 |
| 0.501 | 1.261 | 3.676 | 4.86 |
| 0.507 | 1.276 | 3.695 | 4.861 |
| 0.498 | 1.269 | 3.740 | 4.898 |
| 2 | 0.522 | 1.260 | 3.597 | 5.004 |
| 0.518 | 1.260 | 3.647 | 5.038 |
| 0.519 | 1.251 | 3.572 | 5.063 |
| 0.525 | 1.267 | 3.622 | 5.026 |
| 0.522 | 1.260 | 3.585 | 5.051 |
| 0.522 | 1.264 | 3.585 | 5.013 |
| 0.522 | 1.255 | 3.610 | 5.013 |
| 0.519 | 1.274 | 3.635 | 5.026 |
| 0.516 | 1.259 | 3.659 | 5.063 |
| 0.519 | 1.281 | 3.622 | 5.076 |
| 0.519 | 1.259 | 3.647 | 5.063 |
| 3 | 0.512 | 1.186 | 3.751 | 4.652 |
| 0.527 | 1.187 | 3.738 | 4.819 |
| 0.526 | 1.161 | 3.703 | 4.699 |
| 0.519 | 1.151 | 3.698 | 4.689 |
| 0.528 | 1.151 | 3.668 | 4.832 |
| 0.516 | 1.162 | 3.642 | 4.617 |
| 0.517 | 1.163 | 3.706 | 4.613 |
| 0.521 | 1.172 | 3.742 | 4.838 |
| 0.537 | 1.138 | 3.669 | 4.712 |
| 0.516 | 1.187 | 3.762 | 4.652 |
| 0.521 | 1.176 | 3.661 | 4.766 |
| 4 | 0.454 | 1.250 | 3.663 | 4.964 |
| 0.439 | 1.230 | 3.584 | 4.995 |
| 0.461 | 1.199 | 3.607 | 5.061 |
| 0.458 | 1.246 | 3.582 | 5.034 |
| 0.449 | 1.256 | 3.631 | 4.802 |
| 0.465 | 1.238 | 3.622 | 4.999 |
| 0.472 | 1.242 | 3.596 | 4.934 |
| 0.443 | 1.254 | 3.604 | 5.043 |
| 0.462 | 1.196 | 3.615 | 4.968 |
| 0.470 | 1.268 | 3.598 | 5.082 |
| 0.460 | 1.195 | 3.623 | 5.112 |
| 5 | 0.467 | 1.248 | 3.593 | 4.89 |
| 0.488 | 1.235 | 3.575 | 4.907 |
| 0.479 | 1.259 | 3.572 | 4.896 |
| 0.467 | 1.257 | 3.563 | 4.917 |
| 0.461 | 1.239 | 3.569 | 4.899 |
| 0.467 | 1.240 | 3.577 | 4.877 |
| 0.477 | 1.233 | 3.560 | 4.889 |
| 0.483 | 1.261 | 3.581 | 4.897 |
| 0.486 | 1.246 | 3.586 | 4.909 |
| 0.475 | 1.253 | 3.530 | 4.9 |
| 0.485 | 1.237 | 3.588 | 4.893 |
| 6 | 0.481 | 1.195 | 3.763 | 4.919 |
| 0.470 | 1.172 | 3.765 | 5.073 |
| 0.471 | 1.155 | 3.875 | 4.918 |
| 0.488 | 1.158 | 3.832 | 5.081 |
| 0.488 | 1.173 | 3.820 | 4.918 |
| 0.468 | 1.221 | 3.752 | 5.036 |
| 0.478 | 1.209 | 3.786 | 4.997 |
| 0.479 | 1.161 | 3.781 | 4.883 |
| 0.468 | 1.176 | 3.805 | 5.105 |
| 0.485 | 1.197 | 3.820 | 4.995 |
| 0.469 | 1.201 | 3.810 | 4.989 |
| 7 | 0.485 | 1.148 | 3.504 | 5.083 |
| 0.481 | 1.150 | 3.498 | 5.08 |
| 0.484 | 1.144 | 3.510 | 5.079 |
| 0.478 | 1.133 | 3.485 | 5.007 |
| 0.474 | 1.128 | 3.516 | 5.014 |
| 0.474 | 1.142 | 3.523 | 5.078 |
| 0.472 | 1.136 | 3.529 | 5.084 |
| 0.468 | 1.122 | 3.547 | 5.059 |
| 0.473 | 1.135 | 3.566 | 5.066 |
| 0.484 | 1.137 | 3.579 | 4.978 |
| 0.475 | 1.123 | 3.535 | 5.011 |

表A-4.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.5012 | 1.2430 | 3.7324 | 4.8931 |
| 2 | 0.5203 | 1.2627 | 3.6165 | 5.0396 |
| 3 | 0.5218 | 1.1667 | 3.7036 | 4.7172 |
| 4 | 0.4575 | 1.2340 | 3.6114 | 4.9995 |
| 5 | 0.4759 | 1.2462 | 3.5722 | 4.8976 |
| 6 | 0.4768 | 1.1835 | 3.8008 | 4.9922 |
| 7 | 0.4771 | 1.1362 | 3.5265 | 5.0490 |

表A-4.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0048 | 0.0278 | 0.0374 | 0.0479 |
| 2 | 0.0025 | 0.0085 | 0.0291 | 0.0248 |
| 3 | 0.0071 | 0.0164 | 0.0405 | 0.0843 |
| 4 | 0.0105 | 0.0259 | 0.0232 | 0.0848 |
| 5 | 0.0092 | 0.0101 | 0.0173 | 0.0109 |
| 6 | 0.0080 | 0.0222 | 0.0361 | 0.0758 |
| 7 | 0.0057 | 0.0094 | 0.0287 | 0.0387 |

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-4.4。

表A-4.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax实验室 | 4 | 1 | 3 | 4 |
| Smax值 | 0.0105 | 0.0278 | 0.0405 | 0.0848 |
| ∑S2 | 0.000109 | 0.000775 | 0.001642 | 0.007189 |
| C | 0.2957 | 0.3133 | 0.2395 | 0.2928 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | |

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-4.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.490 | 1.210 | 3.652 | 4.941 |
| 均值的标准差 | 0.0246 | 0.0479 | 0.0968 | 0.1167 |
| 最大均值 | 0.5218 | 1.262 | 3.801 | 5.0490 |
| 最小均值 | 0.4575 | 1.136 | 3.526 | 4.717 |
| Gmax | 1.287 | 1.093 | 1.537 | 0.924 |
| Gmin | 1.320 | 1.547 | 1.294 | 1.920 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | |

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-4.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.490 | 1.210 | 3.652 | 4.941 |
| T1 | 37.737 | 93.195 | 281.197 | 380.470 |
| T2 | 18.503 | 112.810 | 1026.957 | 1880.005 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.003715 | 0.0247 | 0.0686 | 0.2455 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000053 | 0.000353 | 0.000979 | 0.003508 |
| SL2 | 0.000120 | 0.000180 | 0.000685 | 0.000271 |
| SR2 | 0.0001730 | 0.0005342 | 0.0016653 | 0.0037792 |
| Sr | 0.007286 | 0.018805 | 0.031301 | 0.059231 |
| SR | 0.013154 | 0.023113 | 0.040809 | 0.061476 |
| r | 0.020 | 0.053 | 0.088 | 0.165 |
| R | 0.037 | 0.065 | 0.114 | 0.172 |

**附件B 方法2精密度数据统计**

**B-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 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 |
| 3 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 4 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 |
| 5 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 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 |
| 7 | 有研稀土新材料股份有限公司 |

**B-2 氧化锂精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表B-2.1 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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.124 | 0.742 | 1.379 | 1.913 | 2.395 |
| 0.129 | 0.758 | 1.394 | 1.898 | 2.464 |
| 0.115 | 0.721 | 1.404 | 1.946 | 2.385 |
| 0.125 | 0.724 | 1.425 | 1.895 | 2.421 |
| 0.125 | 0.733 | 1.373 | 1.924 | 2.422 |
| 0.121 | 0.721 | 1.404 | 1.867 | 2.451 |
| 0.119 | 0.725 | 1.414 | 1.932 | 2.398 |
| 0.121 | 0.736 | 1.454 | 1.893 | 2.413 |
| 0.114 | 0.724 | 1.429 | 1.912 | 2.412 |
| 0.116 | 0.719 | 1.398 | 1.855 | 2.433 |
| 0.121 | 0.721 | 1.403 | 1.905 | 2.434 |
| 2 | 0.100 | 0.680 | 1.398 | 1.926 | 2.392 |
| 0.102 | 0.705 | 1.401 | 1.930 | 2.413 |
| 0.108 | 0.689 | 1.423 | 1.897 | 2.428 |
| 0.094 | 0.687 | 1.393 | 1.898 | 2.402 |
| 0.099 | 0.701 | 1.427 | 1.873 | 2.429 |
| 0.098 | 0.683 | 1.409 | 1.912 | 2.384 |
| 0.102 | 0.683 | 1.416 | 1.864 | 2.394 |
| 0.103 | 0.704 | 1.409 | 1.853 | 2.398 |
| 0.103 | 0.691 | 1.425 | 1.928 | 2.401 |
| 0.105 | 0.706 | 1.454 | 1.923 | 2.442 |
| 0.098 | 0.694 | 1.460 | 1.904 | 2.429 |
| 3 | 0.123 | 0.755 | 1.460 | 1.931 | 2.408 |
| 0.129 | 0.753 | 1.449 | 1.961 | 2.421 |
| 0.124 | 0.757 | 1.445 | 1.950 | 2.395 |
| 0.124 | 0.756 | 1.471 | 1.919 | 2.371 |
| 0.121 | 0.756 | 1.432 | 1.950 | 2.380 |
| 0.128 | 0.755 | 1.432 | 1.920 | 2.387 |
| 0.121 | 0.773 | 1.462 | 1.951 | 2.360 |
| 0.123 | 0.771 | 1.451 | 1.941 | 2.390 |
| 0.123 | 0.774 | 1.439 | 1.959 | 2.379 |
| 0.123 | 0.759 | 1.448 | 1.928 | 2.411 |
| 0.120 | 0.757 | 1.469 | 1.946 | 2.409 |
| 4 | 0.146 | 0.725 | 1.467 | 1.924 | 2.469 |
| 0.153 | 0.734 | 1.473 | 1.946 | 2.367 |
| 0.148 | 0.752 | 1.452 | 1.938 | 2.358 |
| 0.151 | 0.721 | 1.466 | 1.951 | 2.363 |
| 0.141 | 0.743 | 1.449 | 1.935 | 2.405 |
| 0.142 | 0.726 | 1.450 | 1.911 | 2.389 |
| 0.145 | 0.733 | 1.464 | 1.925 | 2.394 |
| 0.150 | 0.729 | 1.472 | 1.926 | 2.385 |
| 0.143 | 0.741 | 1.435 | 1.930 | 2.411 |
| 0.151 | 0.730 | 1.457 | 1.947 | 2.397 |
| 0.148 | 0.726 | 1.441 | 1.922 | 2.386 |
| 5 | 0.146 | 0.755 | 1.470 | 1.927 | 2.371 |
| 0.148 | 0.766 | 1.513 | 1.940 | 2.363 |
| 0.140 | 0.749 | 1.511 | 1.944 | 2.373 |
| 0.142 | 0.756 | 1.521 | 1.938 | 2.347 |
| 0.151 | 0.762 | 1.491 | 1.904 | 2.321 |
| 0.145 | 0.752 | 1.491 | 1.929 | 2.317 |
| 0.140 | 0.749 | 1.489 | 1.940 | 2.357 |
| 0.142 | 0.753 | 1.506 | 1.931 | 2.354 |
| 0.148 | 0.764 | 1.491 | 1.919 | 2.369 |
| 0.146 | 0.743 | 1.474 | 1.896 | 2.314 |
| 0.143 | 0.746 | 1.468 | 1.929 | 2.343 |
| 6 | 0.140 | 0.772 | 1.518 | 1.970 | 2.465 |
| 0.142 | 0.779 | 1.518 | 1.970 | 2.465 |
| 0.142 | 0.784 | 1.528 | 1.980 | 2.486 |
| 0.145 | 0.777 | 1.528 | 2.002 | 2.476 |
| 0.143 | 0.790 | 1.528 | 2.034 | 2.465 |
| 0.142 | 0.784 | 1.518 | 2.034 | 2.454 |
| 0.142 | 0.787 | 1.528 | 2.013 | 2.476 |
| 0.142 | 0.785 | 1.528 | 2.013 | 2.454 |
| 0.142 | 0.759 | 1.528 | 2.002 | 2.476 |
| 0.143 | 0.759 | 1.528 | 2.013 | 2.454 |
| 0.143 | 0.762 | 1.518 | 1.991 | 2.454 |
| 7 | 0.144 | 0.724 | 1.463 | 1.915 | 2.324 |
| 0.143 | 0.726 | 1.474 | 1.915 | 2.335 |
| 0.142 | 0.724 | 1.474 | 1.915 | 2.313 |
| 0.145 | 0.722 | 1.485 | 1.915 | 2.324 |
| 0.144 | 0.724 | 1.474 | 1.926 | 2.313 |
| 0.143 | 0.726 | 1.474 | 1.904 | 2.313 |
| 0.143 | 0.725 | 1.463 | 1.904 | 2.324 |
| 0.144 | 0.722 | 1.463 | 1.894 | 2.303 |
| 0.144 | 0.722 | 1.463 | 1.904 | 2.313 |
| 0.145 | 0.723 | 1.453 | 1.894 | 2.303 |
| 0.143 | 0.724 | 1.453 | 1.883 | 2.292 |

表B-2.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.121 | 0.729 | 1.407 | 1.904 | 2.421 |
| 2 | 0.101 | 0.693 | 1.420 | 1.901 | 2.410 |
| 3 | 0.124 | 0.761 | 1.451 | 1.941 | 2.392 |
| 4 | 0.147 | 0.733 | 1.457 | 1.932 | 2.393 |
| 5 | 0.145 | 0.754 | 1.493 | 1.927 | 2.348 |
| 6 | 0.142 | 0.776 | 1.524 | 2.002 | 2.466 |
| 7 | 0.144 | 0.724 | 1.467 | 1.906 | 2.314 |

表B-2.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0047 | 0.0120 | 0.0230 | 0.0266 | 0.0239 |
| 2 | 0.0038 | 0.0096 | 0.0216 | 0.0270 | 0.0190 |
| 3 | 0.0028 | 0.0080 | 0.0136 | 0.0148 | 0.0189 |
| 4 | 0.0040 | 0.0093 | 0.0126 | 0.0123 | 0.0303 |
| 5 | 0.0036 | 0.0074 | 0.0179 | 0.0153 | 0.0219 |
| 6 | 0.0012 | 0.0115 | 0.0050 | 0.0225 | 0.0113 |
| 7 | 0.0009 | 0.0015 | 0.0099 | 0.0125 | 0.0121 |

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-2.4。

表B-2.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 1 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| Smax值 | 0.0047 | 0.0120 | 0.0230 | 0.0270 | 0.0303 |
| ∑S2 | 0.000022 | 0.000143 | 0.000529 | 0.000729 | 0.002964 |
| C | 0.2907 | 0.2491 | 0.2966 | 0.2694 | 0.3100 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | | |

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-2.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.132 | 0.739 | 1.460 | 1.930 | 2.392 |
| 均值的标准差 | 0.0172 | 0.0275 | 0.0405 | 0.0352 | 0.0501 |
| 最大均值 | 0.147 | 0.776 | 1.524 | 2.002 | 2.466 |
| 最小均值 | 0.101 | 0.693 | 1.407 | 1.901 | 2.314 |
| Gmax | 0.881 | 1.366 | 1.593 | 2.030 | 1.463 |
| Gmin | 1.789 | 1.654 | 1.306 | 0.845 | 1.562 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | | |

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-2.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.132 | 0.739 | 1.456 | 1.930 | 2.394 |
| T1 | 10.156 | 56.868 | 112.408 | 148.647 | 184.299 |
| T2 | 1.340 | 42.001 | 164.102 | 286.963 | 441.305 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.00075 | 0.00574 | 0.01784 | 0.02706 | 0.02964 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000011 | 0.000082 | 0.000254 | 0.000387 | 0.000423 |
| SL2 | 0.0000033 | 0.0000176 | 0.0000308 | 0.0000076 | 0.0027905 |
| SR2 | 0.0000141 | 0.0000997 | 0.0002856 | 0.0003941 | 0.0032140 |
| Sr | 0.003280 | 0.009058 | 0.015963 | 0.019660 | 0.020579 |
| SR | 0.003749 | 0.009983 | 0.016901 | 0.019851 | 0.056692 |
| r | 0.010 | 0.026 | 0.045 | 0.056 | 0.058 |
| R | 0.011 | 0.028 | 0.048 | 0.056 | 0.159 |

**B-3 氧化钠精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表B-3.1 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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.521 | 1.622 | 2.784 | 3.762 | 5.549 |
| 0.491 | 1.589 | 2.852 | 3.851 | 5.469 |
| 0.521 | 1.557 | 2.863 | 3.942 | 5.538 |
| 0.498 | 1.564 | 2.789 | 3.965 | 5.592 |
| 0.491 | 1.533 | 2.864 | 3.897 | 5.585 |
| 0.494 | 1.492 | 2.755 | 3.864 | 5.566 |
| 0.484 | 1.482 | 2.796 | 3.798 | 5.519 |
| 0.504 | 1.583 | 2.844 | 3.858 | 5.459 |
| 0.488 | 1.564 | 2.831 | 3.921 | 5.568 |
| 0.509 | 1.592 | 2.815 | 3.857 | 5.521 |
| 0.513 | 1.522 | 2.766 | 3.939 | 5.539 |
| 2 | 0.507 | 1.566 | 2.843 | 3.869 | 5.544 |
| 0.489 | 1.677 | 2.738 | 3.871 | 5.544 |
| 0.502 | 1.568 | 2.775 | 4.095 | 5.566 |
| 0.492 | 1.636 | 2.827 | 4.026 | 5.495 |
| 0.482 | 1.568 | 2.841 | 4.059 | 5.513 |
| 0.503 | 1.641 | 2.884 | 4.090 | 5.515 |
| 0.517 | 1.632 | 2.750 | 3.879 | 5.463 |
| 0.512 | 1.582 | 2.823 | 3.921 | 5.507 |
| 0.486 | 1.622 | 2.759 | 3.961 | 5.623 |
| 0.515 | 1.571 | 2.870 | 3.960 | 5.609 |
| 0.496 | 1.537 | 2.767 | 4.103 | 5.604 |
| 3 | 0.472 | 1.539 | 2.819 | 3.905 | 5.584 |
| 0.471 | 1.530 | 2.817 | 3.907 | 5.489 |
| 0.472 | 1.521 | 2.739 | 3.930 | 5.481 |
| 0.465 | 1.530 | 2.798 | 3.904 | 5.460 |
| 0.480 | 1.552 | 2.756 | 3.917 | 5.480 |
| 0.477 | 1.529 | 2.748 | 3.891 | 5.479 |
| 0.471 | 1.530 | 2.780 | 3.821 | 5.505 |
| 0.472 | 1.559 | 2.772 | 3.828 | 5.510 |
| 0.465 | 1.531 | 2.779 | 3.850 | 5.582 |
| 0.480 | 1.541 | 2.773 | 3.891 | 5.578 |
| 0.480 | 1.542 | 2.780 | 3.902 | 5.505 |
| 4 | 0.478 | 1.482 | 2.696 | 3.805 | 5.433 |
| 0.496 | 1.586 | 2.678 | 4.005 | 5.457 |
| 0.492 | 1.575 | 2.554 | 3.844 | 5.386 |
| 0.503 | 1.634 | 2.673 | 3.924 | 5.509 |
| 0.487 | 1.593 | 2.709 | 4.037 | 5.475 |
| 0.493 | 1.618 | 2.645 | 3.953 | 5.391 |
| 0.467 | 1.597 | 2.581 | 3.930 | 5.338 |
| 0.479 | 1.626 | 2.688 | 3.894 | 5.513 |
| 0.503 | 1.594 | 2.714 | 3.796 | 5.462 |
| 0.518 | 1.580 | 2.666 | 3.790 | 5.497 |
| 0.494 | 1.612 | 2.648 | 4.037 | 5.506 |
| 5 | 0.496 | 1.533 | 2.877 | 3.896 | 5.457 |
| 0.509 | 1.520 | 2.939 | 4.044 | 5.406 |
| 0.494 | 1.518 | 2.898 | 4.004 | 5.548 |
| 0.488 | 1.526 | 2.858 | 3.936 | 5.387 |
| 0.491 | 1.515 | 2.864 | 3.977 | 5.408 |
| 0.506 | 1.553 | 2.804 | 3.992 | 5.450 |
| 0.493 | 1.544 | 2.965 | 3.865 | 5.421 |
| 0.495 | 1.544 | 2.838 | 4.031 | 5.504 |
| 0.493 | 1.551 | 2.925 | 4.092 | 5.419 |
| 0.502 | 1.536 | 2.786 | 3.927 | 5.394 |
| 0.513 | 1.547 | 2.846 | 3.986 | 5.422 |
| 6 | 0.497 | 1.530 | 2.790 | 3.814 | 5.585 |
| 0.494 | 1.523 | 2.817 | 3.821 | 5.563 |
| 0.495 | 1.516 | 2.817 | 3.855 | 5.577 |
| 0.499 | 1.557 | 2.817 | 3.801 | 5.570 |
| 0.500 | 1.550 | 2.830 | 3.808 | 5.581 |
| 0.510 | 1.570 | 2.817 | 3.801 | 5.569 |
| 0.502 | 1.550 | 2.776 | 3.814 | 5.563 |
| 0.500 | 1.523 | 2.824 | 3.895 | 5.576 |
| 0.498 | 1.536 | 2.817 | 3.888 | 5.588 |
| 0.496 | 1.516 | 2.803 | 3.882 | 5.580 |
| 0.505 | 1.530 | 2.776 | 3.875 | 5.573 |
| 7 | 0.528 | 1.577 | 2.885 | 3.916 | 5.473 |
| 0.528 | 1.584 | 2.871 | 3.909 | 5.439 |
| 0.527 | 1.597 | 2.878 | 3.889 | 5.460 |
| 0.527 | 1.577 | 2.871 | 3.882 | 5.433 |
| 0.525 | 1.564 | 2.885 | 3.916 | 5.473 |
| 0.526 | 1.571 | 2.878 | 3.869 | 5.520 |
| 0.526 | 1.571 | 2.885 | 3.876 | 5.520 |
| 0.523 | 1.564 | 2.892 | 3.862 | 5.500 |
| 0.525 | 1.564 | 2.892 | 3.885 | 5.480 |
| 0.520 | 1.557 | 2.831 | 3.862 | 5.547 |
| 0.520 | 1.571 | 2.844 | 3.815 | 5.561 |

表B-3.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.501 | 1.555 | 2.814 | 3.878 | 5.537 |
| 2 | 0.500 | 1.600 | 2.807 | 3.985 | 5.544 |
| 3 | 0.473 | 1.537 | 2.778 | 3.886 | 5.514 |
| 4 | 0.492 | 1.591 | 2.659 | 3.910 | 5.452 |
| 5 | 0.498 | 1.535 | 2.873 | 3.977 | 5.438 |
| 6 | 0.500 | 1.536 | 2.808 | 3.841 | 5.575 |
| 7 | 0.525 | 1.572 | 2.874 | 3.880 | 5.491 |

表B-3.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0132 | 0.0434 | 0.0389 | 0.0626 | 0.0431 |
| 2 | 0.0120 | 0.0433 | 0.0509 | 0.0934 | 0.0517 |
| 3 | 0.0055 | 0.0112 | 0.0256 | 0.0364 | 0.0456 |
| 4 | 0.0140 | 0.0407 | 0.0508 | 0.0931 | 0.0583 |
| 5 | 0.0081 | 0.0137 | 0.0555 | 0.0670 | 0.0493 |
| 6 | 0.0047 | 0.0179 | 0.0188 | 0.0378 | 0.0083 |
| 7 | 0.0029 | 0.0111 | 0.0195 | 0.0292 | 0.0419 |

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-3.4。

表B-3.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 4 | 1 | 5 | 2 | 4 |
| Smax值 | 0.0140 | 0.0434 | 0.0555 | 0.0934 | 0.0583 |
| ∑S2 | 0.000195 | 0.001658 | 0.003075 | 0.008719 | 0.003400 |
| C | 0.3061 | 0.3051 | 0.2757 | 0.2964 | 0.2383 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | | |

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-3.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.498 | 1.561 | 2.802 | 3.908 | 5.507 |
| 均值的标准差 | 0.01527 | 0.02717 | 0.07223 | 0.05378 | 0.04920 |
| 最大均值 | 0.525 | 1.600 | 2.874 | 3.985 | 5.575 |
| 最小均值 | 0.473 | 1.535 | 2.659 | 3.841 | 5.438 |
| Gmax | 1.737 | 1.439 | 0.995 | 1.424 | 1.378 |
| Gmin | 1.656 | 0.946 | 1.975 | 1.246 | 1.411 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | | |

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-3.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.498 | 1.561 | 2.802 | 3.908 | 5.507 |
| T1 | 38.381 | 120.186 | 215.745 | 300.934 | 423.972 |
| T2 | 19.13237025 | 187.6010746 | 604.5211328 | 1176.166303 | 2335.359 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.006382 | 0.061735 | 0.11156 | 0.29419 | 0.14267 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000092 | 0.000882 | 0.001594 | 0.004203 | 0.002038 |
| SL2 | 0.0000097 | 0.0000395 | 0.0002924 | 0.0003131 | 0.0136648 |
| SR2 | 0.0001009 | 0.0009214 | 0.0018861 | 0.0045158 | 0.0157029 |
| Sr | 0.009549 | 0.029697 | 0.039921 | 0.064828 | 0.045145 |
| SR | 0.010043 | 0.030355 | 0.043429 | 0.067200 | 0.125311 |
| r | 0.027 | 0.084 | 0.112 | 0.182 | 0.127 |
| R | 0.029 | 0.085 | 0.122 | 0.189 | 0.351 |

**B-4 氧化锌精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表B-4.1 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 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.482 | 1.275 | 2.862 | 3.621 | 4.782 |
| 0.494 | 1.259 | 2.984 | 3.694 | 4.714 |
| 0.512 | 1.253 | 2.894 | 3.735 | 4.684 |
| 0.493 | 1.254 | 2.866 | 3.768 | 4.733 |
| 0.504 | 1.264 | 2.942 | 3.712 | 4.715 |
| 0.494 | 1.263 | 2.968 | 3.642 | 4.766 |
| 0.485 | 1.242 | 2.912 | 3.785 | 4.781 |
| 0.484 | 1.251 | 2.831 | 3.714 | 4.742 |
| 0.496 | 1.264 | 2.815 | 3.694 | 4.713 |
| 0.505 | 1.239 | 2.894 | 3.757 | 4.659 |
| 0.494 | 1.228 | 2.921 | 3.762 | 4.655 |
| 2 | 0.505 | 1.234 | 2.904 | 3.604 | 4.778 |
| 0.504 | 1.203 | 2.803 | 3.616 | 4.780 |
| 0.508 | 1.214 | 2.854 | 3.642 | 4.789 |
| 0.488 | 1.221 | 2.932 | 3.625 | 4.829 |
| 0.505 | 1.229 | 2.817 | 3.658 | 4.857 |
| 0.495 | 1.241 | 2.912 | 3.584 | 4.774 |
| 0.492 | 1.235 | 2.899 | 3.519 | 4.788 |
| 0.500 | 1.210 | 2.925 | 3.587 | 4.854 |
| 0.495 | 1.218 | 2.867 | 3.520 | 4.882 |
| 0.507 | 1.208 | 2.873 | 3.581 | 4.693 |
| 0.500 | 1.206 | 2.965 | 3.500 | 4.738 |
| 3 | 0.518 | 1.246 | 2.891 | 3.596 | 4.739 |
| 0.517 | 1.237 | 2.875 | 3.579 | 4.715 |
| 0.520 | 1.243 | 2.913 | 3.626 | 4.761 |
| 0.521 | 1.263 | 2.885 | 3.553 | 4.731 |
| 0.519 | 1.258 | 2.864 | 3.532 | 4.709 |
| 0.521 | 1.266 | 2.906 | 3.581 | 4.759 |
| 0.506 | 1.249 | 2.837 | 3.612 | 4.719 |
| 0.502 | 1.240 | 2.814 | 3.587 | 4.707 |
| 0.503 | 1.247 | 2.859 | 3.628 | 4.757 |
| 0.508 | 1.258 | 2.870 | 3.532 | 4.718 |
| 0.506 | 1.266 | 2.852 | 3.581 | 4.676 |
| 4 | 0.498 | 1.240 | 2.880 | 3.624 | 4.940 |
| 0.503 | 1.262 | 2.885 | 3.648 | 4.698 |
| 0.506 | 1.276 | 2.900 | 3.615 | 4.815 |
| 0.491 | 1.254 | 2.868 | 3.559 | 4.823 |
| 0.483 | 1.283 | 2.924 | 3.578 | 4.779 |
| 0.503 | 1.242 | 2.915 | 3.654 | 4.762 |
| 0.515 | 1.248 | 2.897 | 3.613 | 4.790 |
| 0.496 | 1.257 | 2.906 | 3.649 | 4.808 |
| 0.499 | 1.266 | 2.923 | 3.587 | 4.742 |
| 0.507 | 1.243 | 2.914 | 3.620 | 4.803 |
| 0.520 | 1.259 | 2.931 | 3.604 | 4.766 |
| 5 | 0.489 | 1.265 | 2.875 | 3.647 | 4.672 |
| 0.501 | 1.258 | 2.863 | 3.560 | 4.632 |
| 0.504 | 1.239 | 2.825 | 3.647 | 4.602 |
| 0.498 | 1.259 | 2.850 | 3.535 | 4.618 |
| 0.482 | 1.241 | 2.900 | 3.597 | 4.619 |
| 0.486 | 1.265 | 2.925 | 3.547 | 4.692 |
| 0.488 | 1.247 | 2.938 | 3.510 | 4.637 |
| 0.489 | 1.249 | 2.801 | 3.635 | 4.611 |
| 0.487 | 1.243 | 2.846 | 3.621 | 4.678 |
| 0.488 | 1.257 | 2.815 | 3.596 | 4.684 |
| 0.502 | 1.269 | 2.796 | 3.612 | 4.633 |
| 6 | 0.515 | 1.237 | 2.957 | 3.776 | 4.749 |
| 0.520 | 1.225 | 2.926 | 3.745 | 4.793 |
| 0.522 | 1.231 | 2.926 | 3.751 | 4.786 |
| 0.518 | 1.235 | 2.902 | 3.720 | 4.817 |
| 0.524 | 1.230 | 2.902 | 3.770 | 4.786 |
| 0.511 | 1.224 | 2.957 | 3.776 | 4.805 |
| 0.514 | 1.222 | 2.951 | 3.763 | 4.867 |
| 0.518 | 1.236 | 2.964 | 3.714 | 4.836 |
| 0.520 | 1.238 | 2.827 | 3.701 | 4.786 |
| 0.523 | 1.229 | 2.957 | 3.788 | 4.830 |
| 0.521 | 1.229 | 2.840 | 3.782 | 4.749 |
| 7 | 0.487 | 1.282 | 2.825 | 3.684 | 4.829 |
| 0.489 | 1.276 | 2.825 | 3.666 | 4.842 |
| 0.488 | 1.276 | 2.813 | 3.666 | 4.879 |
| 0.491 | 1.270 | 2.807 | 3.659 | 4.861 |
| 0.490 | 1.276 | 2.832 | 3.622 | 4.879 |
| 0.489 | 1.270 | 2.801 | 3.622 | 4.861 |
| 0.485 | 1.276 | 2.801 | 3.653 | 4.885 |
| 0.488 | 1.270 | 2.801 | 3.647 | 4.873 |
| 0.489 | 1.257 | 2.788 | 3.628 | 4.842 |
| 0.485 | 1.263 | 2.788 | 3.585 | 4.848 |
| 0.488 | 1.270 | 2.769 | 3.616 | 4.805 |

表B-4.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.495 | 1.254 | 2.899 | 3.717 | 4.722 |
| 2 | 0.500 | 1.220 | 2.886 | 3.585 | 4.797 |
| 3 | 0.513 | 1.252 | 2.870 | 3.582 | 4.726 |
| 4 | 0.502 | 1.257 | 2.904 | 3.614 | 4.793 |
| 5 | 0.492 | 1.254 | 2.858 | 3.592 | 4.643 |
| 6 | 0.519 | 1.231 | 2.919 | 3.753 | 4.800 |
| 7 | 0.488 | 1.271 | 2.805 | 3.641 | 4.855 |

表B-4.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0093 | 0.0134 | 0.0535 | 0.0521 | 0.0443 |
| 2 | 0.0066 | 0.0131 | 0.0492 | 0.0523 | 0.0554 |
| 3 | 0.0077 | 0.0105 | 0.0292 | 0.0332 | 0.0262 |
| 4 | 0.0104 | 0.0140 | 0.0200 | 0.0304 | 0.0607 |
| 5 | 0.0076 | 0.0105 | 0.0482 | 0.0471 | 0.0321 |
| 6 | 0.0040 | 0.0055 | 0.0477 | 0.0298 | 0.0358 |
| 7 | 0.0019 | 0.0069 | 0.0188 | 0.0287 | 0.0245 |

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-4.4。

表B-4.4 柯克伦检验

| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Smax实验室 | 4 | 4 | 1 | 2 | 4 |
| Smax值 | 0.0104 | 0.0140 | 0.0535 | 0.0523 | 0.0607 |
| ∑S2 | 0.00011 | 0.00019 | 0.00287 | 0.00273 | 0.01232 |
| C | 0.2877 | 0.2302 | 0.2494 | 0.2396 | 0.2990 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | | |

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-4.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.501 | 1.248 | 2.877 | 3.641 | 4.751 |
| 均值的标准差 | 0.0111 | 0.0174 | 0.0382 | 0.0684 | 0.0694 |
| 最大均值 | 0.519 | 1.272 | 2.919 | 3.753 | 4.855 |
| 最小均值 | 0.488 | 1.220 | 2.804 | 3.582 | 4.644 |
| Gmax | 1.576 | 1.324 | 1.095 | 1.648 | 1.501 |
| Gmin | 1.185 | 1.641 | 1.904 | 0.849 | 1.547 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | | |

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-4.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.501 | 1.248 | 2.878 | 3.641 | 4.752 |
| T1 | 38.593 | 96.128 | 221.542 | 280.319 | 365.887 |
| T2 | 19.346 | 120.012 | 637.432 | 1020.528 | 1739.142 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.00375 | 0.00845 | 0.11496 | 0.11407 | 0.12320 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.000054 | 0.000121 | 0.001642 | 0.001630 | 0.001760 |
| SL2 | 0.000033 | 0.000060 | 0.000127 | 0.000221 | 0.007832 |
| SR2 | 0.000086 | 0.000181 | 0.001769 | 0.001851 | 0.009592 |
| Sr | 0.007319 | 0.010989 | 0.040525 | 0.040368 | 0.041952 |
| SR | 0.009293 | 0.013450 | 0.042064 | 0.043024 | 0.097940 |
| r | 0.021 | 0.031 | 0.114 | 0.114 | 0.118 |
| R | 0.027 | 0.038 | 0.118 | 0.121 | 0.275 |

**B-5 二氧化硅精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表B-5.1 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 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1.064 | 2.764 | 3.398 | 4.384 |
| 1.037 | 2.812 | 3.421 | 4.397 |
| 1.089 | 2.785 | 3.403 | 4.424 |
| 1.052 | 2.713 | 3.384 | 4.365 |
| 1.064 | 2.744 | 3.417 | 4.382 |
| 1.057 | 2.725 | 3.321 | 4.389 |
| 1.058 | 2.765 | 3.422 | 4.464 |
| 1.055 | 2.788 | 3.393 | 4.379 |
| 1.059 | 2.794 | 3.314 | 4.395 |
| 1.061 | 2.737 | 3.256 | 4.426 |
| 1.063 | 2.742 | 3.353 | 4.466 |
| 2 | 1.112 | 2.689 | 3.375 | 4.585 |
| 1.158 | 2.694 | 3.382 | 4.585 |
| 1.111 | 2.708 | 3.299 | 4.599 |
| 1.133 | 2.771 | 3.432 | 4.612 |
| 1.167 | 2.746 | 3.333 | 4.587 |
| 1.157 | 2.815 | 3.504 | 4.606 |
| 1.159 | 2.792 | 3.417 | 4.559 |
| 1.165 | 2.793 | 3.349 | 4.572 |
| 1.187 | 2.801 | 3.302 | 4.609 |
| 1.153 | 2.780 | 3.423 | 4.577 |
| 1.172 | 2.765 | 3.411 | 4.599 |
| 3 | 1.090 | 2.909 | 3.380 | 4.470 |
| 1.101 | 2.911 | 3.391 | 4.460 |
| 1.080 | 2.900 | 3.402 | 4.484 |
| 1.101 | 2.909 | 3.373 | 4.481 |
| 1.110 | 2.903 | 3.419 | 4.480 |
| 1.120 | 2.899 | 3.389 | 4.460 |
| 1.109 | 2.897 | 3.350 | 4.428 |
| 1.093 | 2.851 | 3.349 | 4.450 |
| 1.099 | 2.861 | 3.401 | 4.451 |
| 1.090 | 2.879 | 3.411 | 4.453 |
| 1.087 | 2.865 | 3.384 | 4.450 |
| 4 | 1.180 | 2.742 | 3.469 | 4.503 |
| 1.174 | 2.774 | 3.441 | 4.492 |
| 1.216 | 2.693 | 3.462 | 4.487 |
| 1.165 | 2.716 | 3.374 | 4.496 |
| 1.213 | 2.696 | 3.425 | 4.518 |
| 1.182 | 2.731 | 3.417 | 4.461 |
| 1.223 | 2.764 | 3.386 | 4.488 |
| 1.162 | 2.698 | 3.403 | 4.493 |
| 1.153 | 2.751 | 3.411 | 4.515 |
| 1.204 | 2.748 | 3.474 | 4.501 |
| 1.176 | 2.786 | 3.458 | 4.479 |
| 5 | 0.995 | 2.717 | 3.205 | 4.181 |
| 1.025 | 2.739 | 3.205 | 4.232 |
| 1.044 | 2.696 | 3.049 | 4.207 |
| 1.003 | 2.803 | 3.194 | 4.202 |
| 1.008 | 2.666 | 3.186 | 4.219 |
| 1.046 | 2.760 | 3.027 | 4.179 |
| 1.033 | 2.702 | 3.175 | 4.194 |
| 0.999 | 2.691 | 3.190 | 4.201 |
| 1.044 | 2.773 | 3.158 | 4.174 |
| 1.039 | 2.663 | 3.086 | 4.215 |
| 1.016 | 2.712 | 3.139 | 4.235 |
| 6 | 1.155 | 2.803 | 3.241 | 4.280 |
| 1.144 | 2.803 | 3.273 | 4.269 |
| 1.144 | 2.803 | 3.283 | 4.348 |
| 1.155 | 2.771 | 3.305 | 4.344 |
| 1.176 | 2.793 | 3.273 | 4.291 |
| 1.166 | 2.793 | 3.283 | 4.323 |
| 1.166 | 2.803 | 3.241 | 4.301 |
| 1.176 | 2.793 | 3.241 | 4.334 |
| 1.187 | 2.782 | 3.230 | 4.259 |
| 1.176 | 2.803 | 3.219 | 4.355 |
| 1.198 | 2.782 | 3.219 | 4.323 |
| 7 | 1.161 | 2.856 | 3.335 | 4.405 |
| 1.154 | 2.856 | 3.343 | 4.413 |
| 1.163 | 2.824 | 3.303 | 4.373 |
| 1.154 | 2.835 | 3.348 | 4.418 |
| 1.159 | 2.867 | 3.356 | 4.426 |
| 1.153 | 2.824 | 3.352 | 4.421 |
| 1.155 | 2.835 | 3.331 | 4.401 |
| 1.142 | 2.813 | 3.332 | 4.402 |
| 1.157 | 2.803 | 3.325 | 4.395 |
| 1.148 | 2.813 | 3.310 | 4.380 |
| 1.149 | 2.781 | 3.335 | 4.405 |

表B-5.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1.060 | 2.761 | 3.371 | 4.406 |
| 2 | 1.152 | 2.759 | 3.384 | 4.590 |
| 3 | 1.098 | 2.889 | 3.386 | 4.461 |
| 4 | 1.186 | 2.736 | 3.429 | 4.494 |
| 5 | 1.023 | 2.720 | 3.147 | 4.204 |
| 6 | 1.168 | 2.794 | 3.255 | 4.312 |
| 7 | 1.154 | 2.828 | 3.334 | 4.404 |

表B-5.3 各单元标准差（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0.0123 | 0.0314 | 0.0538 | 0.0341 |
| 2 | 0.0240 | 0.0443 | 0.0616 | 0.0167 |
| 3 | 0.0117 | 0.0216 | 0.0226 | 0.0169 |
| 4 | 0.0239 | 0.0323 | 0.0343 | 0.0160 |
| 5 | 0.0195 | 0.0443 | 0.0640 | 0.0207 |
| 6 | 0.0172 | 0.0111 | 0.0292 | 0.0334 |
| 7 | 0.0061 | 0.0255 | 0.0165 | 0.0164 |

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-5.4。

表B-5.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax实验室 | 2 | 2 | 5 | 1 |
| Smax值 | 0.0240 | 0.0443 | 0.0640 | 0.0341 |
| ∑S2 | 0.000577 | 0.001966 | 0.004100 | 0.001165 |
| C | 0.2684 | 0.2731 | 0.3017 | 0.3071 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| C临界 | 临界值C0.01,7,11=0.3616 临界值C0.05,7,11=0.3154 | | | |

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-5.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 1.120 | 2.784 | 3.329 | 4.410 |
| 均值的标准差 | 0.0610 | 0.0586 | 0.0973 | 0.1254 |
| 最大均值 | 1.186 | 2.890 | 3.429 | 4.590 |
| 最小均值 | 1.023 | 2.720 | 3.147 | 4.204 |
| Gmax | 1.082 | 1.799 | 1.024 | 1.434 |
| Gmin | 1.593 | 1.087 | 1.878 | 1.648 |
| G临界值 | 临界值G0.01,11=2.139 临界值G0.05,11=2.020 | | | |

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-5.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 1.121 | 2.784 | 3.330 | 4.411 |
| T1 | 86.251 | 214.364 | 256.370 | 339.566 |
| T2 | 96.761 | 596.801 | 853.845 | 1498.183 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.02150 | 0.07198 | 0.13590 | 0.03793 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.00031 | 0.00103 | 0.00194 | 0.00054 |
| SL2 | 0.00012 | 0.00024 | 0.00386 | 0.01078 |
| SR2 | 0.00043 | 0.00127 | 0.00580 | 0.01132 |
| Sr | 0.01753 | 0.03207 | 0.04406 | 0.02328 |
| SR | 0.02070 | 0.03567 | 0.07616 | 0.10639 |
| r | 0.050 | 0.090 | 0.124 | 0.066 |
| R | 0.058 | 0.100 | 0.214 | 0.298 |