稀土国家标准《稀土精矿化学分析方法第3部分：氧化钙量的测定》

（预审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2024年2月，根据《关于发送《稀土复合钇锆陶瓷粉》等24项国家、行业标准计划任务落实会纪要的通知》（国标委发函[2024]6号）文件，国家标准GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法第3部分：氧化钙量的测定》修订计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由包头稀土研究院负责起草，项目计划编号为20231551-T-469，周期为16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、四川乐山锐丰冶金有限公司、江西理工大学、四川省冕宁县方兴稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司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修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、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。

四川乐山锐丰冶金有限公司是本项目的一验单位。四川省乐山锐丰冶金有限公司成立于2001年6月，位于乐山市五通桥区盐磷化工循环产业园。目前公司拥有中高级技术人员50余人，员工400余人。年产值超亿元，利税超千万。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、抛光粉等四十余种规格的产品。公司实施了ISO9001质量、ISO14001环境、OHSAS18001职业健康安全和ISO5001能源管理体系并通过了认证；2014年11月加入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中国有色金属工业科学技术奖；是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。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

江西理工大学是本项目的一验单位。其是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，于2006年通过资质认定(计量认定)，中心具有雄厚的师资力量与技术力量，是为学校教学、科研提供分析测试服务的公共大平台，也是分析测试技术、方法的研发中心和培养高层次人才的重要实验基地。同时它面向社会开放，积极为地方的科研、经济建设服务。分析测试中心特别在稀土元素的检测方面，做了大量的工作。能够从开采、提取生产到冶炼，以及后面的稀土新材料，提供全面的检测服务。可以测定微量到超高纯6N的稀土元素产品的成分检测和稀土新材料的表面结构、微区分析和磁性能等的检测。在标准起草期间，该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

四川省冕宁县方兴稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司是本项目的二验单位。上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

在上述起草及验证单位的共同努力下，GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法第3部分：氧化钙量的测定》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工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 常诚 | 负责方法3的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 刘晓杰 | 负责方法1的起草及标准文本编写 |
| 杨学正 | 负责方法2的起草及标准文本编写 |
| 包香春、范小龙、赵文怡、李净岩、于亚辉、王丽娟 | 协助完成方法起草实验，协助完成精密度实验数据 |
| 张杨林、郑杰、苏婷婷、邓强、胡腾月、张燕琴、刘和连、叶信宇 | 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。 |
| 廖丕勇、张曼宁、陈燕群、肖尧中、温斌、张海燕、李巧霞 | 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

根据GB/T 15676-2015《稀土术语》的规定，稀土精矿是指稀土矿石经选矿富集后，稀土含量达到冶炼要求的产品，其稀土元素自然配分不发生变化。此类别广泛涵盖氟碳铈矿精矿、独居石精矿、氟碳铈矿-独居石混合精矿、氟碳铈镧矿精矿等多样形态。钙是稀土精矿的重要伴生元素，也是稀土精矿选冶过程中需要监控的重要指标。值得注意的是，钙元素作为稀土精矿不可或缺的伴生成分，其在选冶过程中的监控价值尤为凸显，成为衡量品质的关键指标之一。

近年来，随着XB/T 102-2017氟碳铈矿-独居石混合精矿、XB/T 103-2019氟碳铈镧矿精矿、XB/T 104-2015独居石精矿等产品标准的修订与发布实施，对钙含量的要求愈发严苛，彰显出其重要性不言而喻。值得注意的是，钙元素作为稀土精矿不可或缺的伴生成分，其在选冶过程中的监控价值尤为凸显，成为衡量品质的关键指标之一。近年来，随着XB/T 102-2017氟碳铈矿-独居石混合精矿、XB/T 103-2019氟碳铈镧矿精矿、XB/T 104-2015独居石精矿等产品标准的修订与发布实施，对钙含量的要求愈发严苛，彰显出其重要性不言而喻。

与此同时，分析检测技术日新月异，电感耦合等离子体发射光谱等新兴技术不断突破，其高效、精准的特性已在多类矿石钙含量测定中广泛应用，并赢得了业界的广泛认可。鉴于此，我们亟需对原有的分析方法进行优化升级，并适时引入电感耦合等离子体光谱法等先进技术，以弥补稀土精矿检测领域标准技术内容的不足，完善检测方法体系，确保与最新的产品标准指标无缝对接，从而推动整个行业的持续健康发展。

2、 项目的可行性简述

原子吸收光谱法与EDTA滴定法，作为测定钙含量的传统且经典的分析技术，早已在多种化合物与矿物产品的检测领域中占据举足轻重的地位。依据原有标准，如GB/T 18114.3-2010《土精矿化学分析方法 第3部分 氧化钙量的测定》、GB/T 12690.15-2018《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质 化学分析方法 第15部分：钙量的测定》、GB/T 1511-2016《锰矿石 钙和镁含量的测定 EDTA滴定法》以及GB/T 24226-2009《铬矿石和铬精矿 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》等，均已成功运用此两种方法进行了钙含量的精准测量。然而，在稀土精矿的实际应用场景下，仍有一些难题亟待解决。本项目通过一系列严谨而系统的实验，不仅细致入微地调整了部分方法的参数与步骤，还结合科学论证的力量，对这两种经典方法进行了深度优化，使其在保证准确性的同时，更加简便易行，易于推广至更广泛的应用领域。

与此同时，随着科学技术的日新月异，电感耦合等离子体光谱法（ICP-OES）作为一种现代化的化学分析工具，以其操作简便、检测迅速且结果精准的显著优势，逐渐在钙含量检测领域崭露头角。包头稀土研究院已率先将ICP-OES技术应用于包头矿、独居石、氟碳铈矿等多种稀土精矿中钙含量的测定，但由于目前尚缺乏相关的国家标准或行业标准，该技术的应用范围仍局限于企业内部。本项目的核心目标之一，便是致力于推动ICP-OES法在稀土精矿钙含量检测中的标准化进程。我们计划通过一系列全面而深入的条件实验、准确度验证、方法比对等科学手段，系统地评估和优化ICP-OES法的各项条件指标，力求为该技术制定出一套科学、合理、可行的标准化操作规程。这不仅将有助于提升稀土精矿钙含量检测的准确性和可靠性，更将为ICP-OES技术的广泛应用和推广奠定坚实的基础。

（三）主要工作过程

1、预研阶段

 包头稀土研究院在总结对日常稀土精矿检测经验的基础上，针对不同稀土精矿样品的分解方法、含量范围、共存元素干扰等问题查阅了大量的文献，利用包头矿、独居石精矿、四川矿等稀土精矿进行条件试验摸索，初步形成试验方法，提交立项申请。

2、立项阶段

全国稀土标准化技术委员会于2024年1月16日召开了“2024年第一次稀土标准制修订工作会”，会议上对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为包头稀土研究院，四川省乐山锐丰冶金有限公司、江西理工大学、四川省冕宁县方兴稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、虔东稀土集团股份有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司等6家单位参与起草。会议确定了项目的时间进度安排，2025年3月召开审定会。

3、起草阶段

 包头稀土研究院接受任务后，立即成立了GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》研发小组，认真总结了前期的工作经验，通过各种条件完善实验报告， 2024年4月15日，包头稀土研究院完成对公共样品的制备并完成了精密度、加标回收等试验，完成实验数据进行整理，编写了GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》方法研究报告和征求意见稿Ⅰ，并将其连同统一样品邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

 2024年07月23日，起草单位召集了各验证单位，通过线上会议的形式，就方法起草及验证过程中遇到的各种问题进行了深入的探讨，并共同制定了统一的解决方案。

2024年08月16日，一验证单位完成验证实验，并将验证报告返回至起草单位。

2024年08月18日，二验单位完成公共样品精密度实验，提出精密度数据，并返回至起草单位。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。除文字上的修改，在验证过程中各验证单位提出意见如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 方法2：孔雀石绿褪色pH不稳定，不推荐使用孔雀石绿指示剂。 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 部分采纳 | 孔雀石绿需要氨水分离条件控制较严格时才能正常使用，介于部分单位现象不正常，所以将孔雀石绿改为选用。 |
| 2 | 方法2：pH值达到13时，KOH加入量为18.5-19.5，加入20mL也不超过13.5，建议延用原国标方法加入20mLKOH调至pH约13。 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 部分采纳 | 严格控制影响pH值的试剂和滴定体系总体积的前提下可延用加入20mL氢氧化钾溶液条件pH值的操作。 |
| 3 | 方法2：pH值达到13时，KOH的加入量在18-19ml，且补加到20ml时pH值未超过13.5，故延用原有国标方法加入20mlKOH至pH约13。 | 江西理工大学 | 部分采纳 | 同序号2。 |
| 4 | 方法2：样品分取后加入孔雀石绿指示剂之间无色。但pH值未达到13，补加氢氧化钾pH值不能达到13，必须补加15-20mL氢氧化钾pH才能到达13. | 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 | 部分采纳 | 同序号1。 |
| 5 | 方法2：滴定临近终点颜色不明显，加入硫酸镁时间不好判断。 | 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 | 不采纳 | 加入硫酸镁就是为了让终点颜色更敏锐，出现这种情况应该是加入的太晚了。 |
| 6 | 方法3：关于试验中使用的刚玉坩埚，开始用的两批坩埚空白值都比较高，而且结果不平行，直到我们使用了包头稀土研究院邮寄过来的坩埚空白值才比较理想，这个在实际使用中比较麻烦。 | 江西理工大学 | 不采纳 | 采购合格的刚玉坩埚可以保证空白值，同时实验验证使用镍坩埚或铁坩埚等会引入大量杂质且无法分离。 |

 综合各验证单位反馈的意见，起草单位对讨论稿及研究报告进行修改完善，形成了GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》（征求意见稿Ⅱ）。

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、会议等形式对《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》（征求意见稿Ⅱ）征询意见。

2024年08月19日《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2024年\*\*月\*\*日~\*\*日在在\*\*\*\*\*\*\*\*召开了2024年第\*\*次工作会议，会上对《稀稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》（征求意见稿）进行意见征询。会上专家对此方法标准的预审稿进行详细的审阅，并提出许多宝贵意见和建议，具体内容如下：

1.
2.
3.
4.
5.

4、征求意见阶段

1. 审查阶段

6、报批阶段

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

本标准起草过程中遵循以下原则：

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

（二）先进性：经过修订的标准，针对不同钙含量的稀土矿石，提供了三种检测方法：原子吸收光谱法、EDTA滴定法和电感耦合等离子体光谱法。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。

（三）适用性：本标准遵循满足我国稀土产品实际检测需求的原则，旨在便于应用，并能满足企业的需求。所制定的方法为不同种类、不同钙含量的稀土精矿，包括包头矿、独居石精矿、氟碳铈矿等，提供了一种统一、准确且快速的钙量测定方法，以更好地满足客户对检测时效性的要求。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，因此在标准的修订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GB/T 18114.3-2010《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》、GB/T 12690.15-2018《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质 化学分析方法 第15部分：钙量的测定》、GB/T 1511-2016《锰矿石 钙和镁含量的测定 EDTA滴定法》、GB/T 24226-2009《铬矿石和铬精矿 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 6730.63-2024《铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》等标准中钙含量的测定方法，充分考虑南、北方稀土选采领域典型稀土精矿种类，结合不同稀土精矿的特点及氧化钙含量范围，优化完善原有的原子吸收光谱法和EDTA滴定法，同时新建电感耦合等离子体光谱法。形成一套操作流程简便、易于广泛实施的推荐性国家标准。此举旨在有效应对当前稀土精矿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。

2、适用范围

GB/T 18114.3《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》适用于稀土精矿中氧化钙量的测定。共包含3个方法：火焰原子吸收光谱法（方法1）、EDTA滴定法（方法2）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（方法3）。方法1测定范围（质量分数）：0.50%～3.00%，方法2测定范围（质量分数）：2.00%~20.00%，方法3测定范围（质量分数）：0.50%~20.00%。

1. 主要试验和验证情况分析

**方法1：火焰原子吸收光谱法**

1 方法提要

稀土精矿样品经氢氧化钠-过氧化钠熔融，熔融物用热水提取，过滤后沉淀和滤纸用盐酸及过氧化氢溶解，滤纸搅碎成纸浆装瓶干过滤。测定时加镧和EDTA以消除共存离子的干扰。在5%的盐酸介质中，于原子吸收光谱仪上用空气-乙炔火焰，采用标准加入法测定钙量。

2 条件实验

2.1 称样方法选择实验

以三种方法（方法一：2g NaOH，2g Na2O2 熔融，水提，碱分离，2%NaOH洗涤沉淀。方法二：2gNaOH，2g Na2CO3，1g Na2O2熔融，水提，碱分离，2% Na2CO3洗涤沉淀。方法三：2g NaOH，2g Na2CO3，1g Na2O2熔融，100 mL 2% Na2CO3溶液提，碱分离，2% Na2CO3洗涤沉淀。）分解样品，沉淀和滤液中钙的空白值差别不大，分别为100~150µg和50~80µg；采用方法二和方法三分解样品，由于过氧化钠用量较少（1g），样品熔融块粘在埚底，提取时用时较长，致使滤液中钙的残留量稍高（130~250µg）。采用方法一（氢氧化钠+过氧化钠）分解样品，氧化钙量不同的样品碱分离滤液中氧化钙量差别不大，由此产生相对误差<3.4%，对样品中氧化钙的测定影响可忽略。因此，本实验选用方法一分解样品（氢氧化钠2g+过氧化钠2g），与原国标GB/T18114.3-2010的溶样方法一致。

2.2 称样量选择实验

以2#统一样进行不同称样量的选择实验，实验结果表明，称样量为0.2g~0.3g，氧化钙测定精密度较好，但由于原子吸收光谱法测定线性范围有限，本文称样量选择0.2g。

2.3 稀土基体对测定的影响

试验了不同稀土基体浓度对钙的测定的影响，由实验可知，稀土基体浓度小于1.0mg/mL时，对钙有增敏作用，大于1.0mg/mL时对钙有明显的抑制作用。

试验了稀土基体的干扰与浓度关系的实验，从实验可知，稀土基体对钙的干扰是与浓度无关的干扰，所以采用标准加入法可以消除此干扰。

2.4 酸度实验

本实验采用盐酸介质，试验了盐酸酸度对钙的影响，从实验可知，酸度的增大，对钙的吸收有抑制作用。如果采用低酸度，容易析出沉淀而堵塞管路且不易控制酸度，酸度太高回收率降低，因此本法选用5%的酸度。

2.5 共存元素干扰

根据稀土矿石基本情况和实验方案，采用均匀设计表U7(76)安排试验，考察了共存元素Fe、Ba、Th、Zr、Ti对钙的干扰，每个干扰因素取6个水平。熔解样品过程中带入的Ni、Na的最大量也作为共存元素进行了试验，实验得出，Fe、Ba、Th、Zr、Ti(ug/mL)的不同配比对钙的测定有明显的抑制，加镧盐后有稍改善，但不能完全的消除，加镧盐和EDTA可以消除干扰。

2.6 镧和EDTA的加入量选择

在共存干扰实验中3#干扰水平的溶液中标加钙量，进行镧盐和EDTA的加入量选择实验。实验表明，镧（1.0g/L）加入量为2.5mL、EDTA（40g/L）加入量为2.5mL~5mL，回收率为103.2%，本实验选择镧（1.0g/L）和EDTA的加入量分别为2.5mL和5mL。

2.7 精密度实验

2.8 标准加入回收实验

统一样2#中加入氧化钙基准物质，按照试验方法进行了加标回收试验，实验结果表明，标加回收率为98.2%~123.3%，采用实验方法测定稀土精矿中氧化钙量，数据准确可靠。

2.8 对照实验

用本法测定的试样结果与等离子光谱法测定的结果对照，本法与光谱法的测定结果比较吻合。

3 结论

溶样方法的选择与原国标GB/T18114.3-2010一致；称样量为0.2g~0.3g，氧化钙测定精密度较好，但由于原子吸收光谱法测定线性范围有限，本文称样量选择0.2g；稀土基体浓度小于1.0mg/mL时对钙有增敏作用，大于1.0mg/mL时对钙有明显的抑制作用。稀土基体对钙的干扰是与浓度无关的干扰，用标准加入法可以消除此干扰；在5%盐酸介质条件下，Fe、Ba、Th、Zr、Ti等元素干扰钙的测定，但加入镧盐和EDTA可以消除干扰；本方法选择镧（1.0g/L）和EDTA的加入量分别为2.5mL和5mL；本方法具有快速简便、灵敏度高、结果准确的特点。

**方法2：EDTA滴定法**

1 方法提要

试料通过氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠的熔融分解处理，随后用水进行浸出，过滤分离出铝、硅、氟、磷等杂质元素。沉淀物用盐酸和过氧化氢溶解，在氯化铵存在下，用氨水沉淀分离稀土、铁等。过程中精准控制试剂用量和溶液体积，或者使用孔雀石绿指示剂进行调节，确保溶液在pH约13的氢氧化钾介质中，采用三乙醇胺和硫酸钾掩蔽铝、钡等干扰元素，以钙羧酸指示剂为指示剂，EDTA标准溶液滴定氧化钙量。

2 条件实验

2.1 溶样器皿的选择

由于稀土矿石中磷酸根含量均较高，因此无法用酸溶使样品完全打开，所以要用碱熔融试分别使用铁坩埚、刚玉坩埚和镍坩埚，而考虑到镍坩埚引入的镍无法分离会影响滴定终点的观察首先剔除。镍坩埚中镍在氨水分离时随同钙溶解在溶液中，镍离子在水溶液中呈现绿色而；与标样原值对比得知铁坩埚和刚玉坩埚不影响结果，但铁坩埚在熔样后用热水提取时较刚玉坩埚难，所以实验选用刚玉坩埚。

2.2 空白试验

熔样使用的无水碳酸钠、氢氧化钠和过氧化钠均可能引入空白，按实验方法由不同人操作使用相同试剂做3个空白按照最小称样量和最大称样量计算空白对结果的影响，发现相同试剂不同操作的空白值不同，且相同空白值以最小称样量和最大称样量计算空白值对结果的贡献也不一样，所以本实验要控制溶剂加入量并随同空白实验，否则将影响结果准确性。

2.3 强碱分离氧化钙的丢失量及磷酸根对结果的影响

试样经强碱分离后，对不同洗涤次数的试样在沉淀中测定磷酸根的含量，在废液中测定氧化钙的含量。一般洗涤沉淀7~9次能既能洗净磷酸根又不损失钙，所以实验选择强碱分离洗涤次数为7~8次。

2.4 滤纸破坏方法的选择

经过强碱分离后，对滤纸进行破坏以进行下一步实验。试验用盐酸加双氧水和硝酸加高氯酸冒烟破坏滤纸，两种破坏滤纸的方式均可，但硝酸高氯酸冒烟对高磷样品可能会引起磷酸根聚合，生成焦磷酸钙造成结果偏低，所以实验选择盐酸加双氧水破坏滤纸。

2.5 氨水分离氧化钙的丢失对结果的影响

稀土精矿中的高含量稀土形成大量不定形沉淀极易夹杂钙。试样5经不同洗涤次数的氨水分离实验后，将沉淀酸化后经ICP-AES测定沉淀中钙含量，洗涤沉淀7次以后，沉淀中夹杂的钙量可以忽略，不影响钙的测定结果，所以实验选择洗涤沉淀7~8次。

2.6 干扰及消除

2.6.1 铁、铝、锰元素的干扰

稀土矿石的成分比较复杂，其中少量的铁、铝、锰均会干扰EDTA滴定法测定氧化钙。而经强碱分离和氨水分离后剩余少量铁和锰可以用盐酸羟胺还原并三乙醇胺掩蔽达到干扰消除的作用。而铝经强碱分离和氨水分离后仍大量存在，滴定试液经ICP-AES测定铝含量最大为4.5mg。对测定时最小滴定量5mg的氧化钙中加入两倍干扰量10mg铝并以三乙醇胺（1+1）进行掩蔽。0.5g盐酸羟胺和5mL三乙醇胺（1+1）掩蔽剂可消除最大铝量二倍的干扰。

2.6.2 钡元素的干扰

稀土精矿中一般都含有少量钡，而钡与钙又同族且在此pH值范围内，钡也可以和EDTA络合而影响滴定终点。理论上可以利用EDTA与钙的络合物稳定常数为10.7大于与钡的络合物稳定常数7.9，采用加入硫酸钾溶液用于沉淀钡离子达到消除干扰的作用。对测定时最小滴定量5mg的氧化钙中加入6mg钡（查资料得到该滴定体系中钡的最大值）并加入硫酸钾溶液可消除最大钡量的干扰。

2.6.3 硅、氟的干扰

稀土矿石的成分比较复杂，含有硅、氟等元素。硅、氟的存在会干扰钙的滴定。体系中硅量大于5mg时可与钙生产硅酸钙沉淀，而氟可与钙生成沉淀并破坏指示剂。试样强碱分离后，ICP-AES法测定沉淀中硅和分光光度法测定沉淀中的氟，测定结果均小于0.010％，所以不影响钙的结果。

2.6.4 稀土元素的干扰

稀土矿石的含有大量稀土元素，会严重干扰钙的滴定。而氨水分离可消除稀土元素的干扰，不必额外处理。

2.7 滴定pH值试验

pH值小于12.5时镁沉淀不完全，而pH大于13.5时钙指示剂终点发红，所以钙指示剂的适用pH值为12.5~13.5。滤液中加2g氯化铵的前提下使用孔雀石绿控制滴定pH值，得到的终点颜色最好看。而当实验人或实验环境对试液中氨水量和游离氨控制不足时可能出现孔雀石绿指示剂未达到褪色ph值意外褪色，可以采取对氨水、氯化铵和氢氧化钾量严格量取的方法控制pH值，然后定量加入氢氧化钾，达到基本稳定的ph值然后滴定。

2.8 硫酸镁加入量试验

用钙指示剂滴定钙时，少量镁的存在可使滴定终点变化十分敏锐。实验时加入硫酸镁溶液，虽会引入少量空白但可使终点颜色变化明显。

3 结论

溶样方法和称样量的选择与原国标GB/T18114.3-2010一致；为了更方便标准的使用减少了分取体积的分级；强碱分离步骤限定了使用中速滤纸和使用热碳酸钠洗液，洗涤次数维持原标准；由于大量氯化铵可以导致钙指示剂显色异常氨水分离步骤氯化铵的加入量由2-3g修订为2g并对氯化铵洗液的配置给出了要求，洗涤次数维持原标准；滴定步骤修订减少了硫酸镁的加入量，因为大量硫酸镁会产生大量沉淀影响滴定，此外还增加了可选使用孔雀石绿指示剂调节pH值提高方法精密度的方法。本方法具有快速简便、成本低廉、结果准确的特点，同时也为不同设备的结果比对提供了根本的依据。

**方法3：电感耦合等离子体发射光谱法**

1 方法提要

试料经氢氧化钠-碳酸钠-过氧化钠熔融分解，热水浸出。碳酸钠洗液洗涤过滤除去铝、硅、磷等，以盐酸酸化并在2%的盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子光谱仪波长396.8nm处测定氧化钙量。

2 条件实验

2.1 分析线的选择

采用全谱等离子光谱仪测定样品中氧化钙的含量。考虑到测定范围，因此尽量选择灵敏度高、干扰少的谱线作为最佳分析线，本文初选分析线为393.3nm、396.8nm、422.6nm、317.9nm、315.8nm。

2.2 共存元素对CaO的干扰

鉴于稀土精矿种类繁多，其基体成分复杂多样，不同种类的稀土精矿在稀土总量、稀土配分以及非稀土杂质含量方面存在显著差异，因此，很难采用基体匹配法进行测定。通过资料检索，稀土精矿的主要化学成分范围已汇总于表1中。

表1 稀土精矿主要化学成分范围 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化学元素 | REO | Fe | F | P | Si | Ba | Mg |
| 含量范围 | 20~70 | 1~15 | 0~15 | 1~30 | 1~10 | 0~15 | 0~5 |
| 化学元素 | Al | S | Th | Zr | Mn | Ti | Nb |
| 含量范围 | 0~5 | 0~5 | 0~8 | 0~5 | 0~5 | 0~0.5 | 0~0.5 |

由表1可以看出稀土精矿中含量较高的成分有RE、 Fe 、F 、P 、Si、 Mg、 Ba 、S 、Mn、Al、Th和Zr，其中稀土元素以La、Ce 、Pr 、Nd、Sm 、Y为主。

本次试验采用氧化钙标准溶液作为标准系列，未添加任何其他元素。在试验过程中，选取了5条对CaO（钙含量理论值为0）检测较为敏感的分析谱线，并在可能存在共存元素的条件下进行测定，以评估这些共存元素的干扰情况，并筛选出最佳的分析谱线。根据试验结果，非稀土元素对选定谱线的干扰微乎其微，而稀土元素则对某些谱线产生了不同程度的干扰。综合考虑稀土精矿中各稀土元素的理论含量，最终确定使用396.8nm作为测定CaO含量的谱线。

2.3 样品分解试验

2.3.1 酸溶与碱熔融选择

稀土精矿种类繁多且结构复杂，采用简单的酸溶法进行样品分解时，往往无法彻底溶解，导致大量残渣残留，从而无法准确判断钙是否完全溶出。为了探究不同稀土精矿的分解效果，本实验选取了包头矿、四川矿、独居石这三种常见的稀土精矿作为研究对象。实验中，我们分别采用了“15mL王水+2mL氢氟酸(HF)+5mL高氯酸(HClO4)蒸发至近干后用5mL盐酸(HCl)提取”和“2g氢氧化钠(NaOH)+2g碳酸钠(Na2CO3)+2g过氧化钠(Na2O2)在刚玉锅中熔融后用热水提取过滤沉淀，再用10mL盐酸(HCl)酸化”的方法进行对比实验。结果显示，对于以氟碳铈矿为主要成分的包头矿或四川矿等稀土精矿，尽管酸溶法无法完全溶解样品，但其钙的测定结果与碱熔融法所得结果相近。然而，对于独居石这类磷酸稀土及钍含量较高的稀土精矿，酸溶法测定的钙含量偏低，且在盐酸提取溶液中常伴有磷酸盐等类沉淀物。因此，我们决定采用碱熔融法进行处理。

2.3.2 碱熔融碱方法选择

 实验采用碳酸钠+硼酸（2：1）、氢氧化钠+过氧化钠与氢氧化钠+过氧化钠+碳酸钠这3种熔融样品，用盐酸溶解熔块观察溶液。实验结果表明，除了碳酸钠+硼酸（2：1）以外，其余两种方法在750℃熔融均可完全分解稀土精矿，但由于独居石样品中磷含量较高，盐酸酸化后依然会产生磷酸稀土沉淀。

此外，通过日常试验实验中总结，如果碱融浸取液直接酸化后分取测定，大量的钠离子及坩埚引入的杂质元素会在溶液会产生基体效应，其加标准回收率根据基体浓度的不同为85~95%，从而使分析结果偏低。又因稀土矿物中含有磷、硫等元素，且不同矿物含量不同，如直接酸化碱溶样品，会形成硫酸钙或磷酸稀土等影响检测。因此本试验采用碱熔融+碱分离的溶解方式，如此可以分离掉大量的Na、Ti、F、Si、P、S、Al等元素，在消除基体效应的同时避免磷酸稀土、硫酸钙等物质形成干扰测定。

基于以上结论分别采用以下两种方法溶解后测定结果并比较滤液中钙的残留。结果表明，两种溶样方法中试样和流程空白的滤液中钙的残留量基本一致，但考虑到碳酸钙溶解度远小于氢氧化钙也小于硫酸钙的溶解度，碳酸根的引入能够避免硫酸根残留导致硫酸钙沉淀及PH值降低氢氧化钙溶解等情况导致测定值偏低。因此确定采用氢氧化钠+过氧化钠+碳酸钠的熔融溶剂。

2.3.3 碱熔融坩埚选择

在坩埚选择方面，因考虑到尽量减少杂质的引入，同时结合碱分离的熔样方法，选择刚玉坩埚，避免铁或镍的引入。同时碱分离可以除去刚玉坩埚引入的铝杂质。

2.3.4 溶剂加入配比

实验采用不溶的氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠配比分别溶解0.3g独居石头及包头矿，实验结果表明，不同熔剂配比不影响测定空白，且标样测定值变化不大，但碱量过少会导致样品溶解不完全或提取时溶液PH值降低，部分钙溶解导致结果偏低。因此本文熔剂配比氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠（2g：2g：2g）即可。

2.3.5 称样量实验

考察样品在不同称样量下的均匀性，以确保按前述称样量称取样品时可以保证样品的均匀性。以2#、5#统一样作为试验对象，分别称取0.2g、0.3g、0.4g、0.5g样品，按前述前处理方法进行样品处理并测定，由结果可知最小称样量在0.2g时可完全满足样品均匀性的要求，根据方法测定范围以及分取倍数等条件，确定本方法的称样量在0.3g。

2.3.6 酸度实验

考察待测溶液酸度对样品测定的影响。根据本方法确定的分取倍数（10倍、20倍、50倍），在分取后的待测溶液中分别做不加酸、加2%、5%、10%的盐酸对测定结果的影响试验。以2#、3#、5#统一样品做酸度试验。结果可知，从不加酸到加入10%的酸度，对结果无影响，为匹配标准溶液酸度，故本方法选择分取后的溶液不加至2%酸度待测。

2.4 基体浓度对测定结果的影响

根据前述表1分取倍数，本方法有三种分取倍数，对应三种不同浓度基体。以1#、3#、4#统一样做基体浓度影响试验，按前处理方法溶解样品，做加标回收试验。由结果可知在本方法的三种分取倍数的基体浓度下进行样品测定时，回收率在98.2%~101.6%之间，无基体效应影响。

2.5 线性范围、检出限、测定下限和方法测定范围

用系列标准多次做工作曲线，相关系数均大于0.9995，说明工作曲线线性良好。

以前述表1中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为0.010%，根据精矿类样品实际含量情况，本方法的次测定下限定为0.50%。根据后述精密度及准确度数据结果综合考虑，将本方法的测定范围定为0.50%~20%。

2.6 准确度实验

2.6.1 加标回收试验

分别对1#~5#统一样品进行加标回收试验，按样品实际测定值定量加入合理浓度的氧化钙标准溶液，本方法的回收率在97.6%~102.5%之间，满足不同含量的准确度要求。

2.6.2 方法对照实验

将1#~5#统一样品按本方法测定的结果，与其他方案结果进行对照，结果相吻合。

2.6.3 精密度试验

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，统计结果表明，各统一样RSD在0.66%~3.80%以下，均满足方法测定要求。

3 结论

3.1 本方法氢氧化钠-碳酸钠-过氧化钠熔融分解，热水浸出。碳酸钠洗液洗涤过滤除去铝、硅、磷等，以盐酸酸化并在2%的盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子光谱仪波长396.8nm处测定氧化钙量。

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，确定本方法的测定范围为0.50%~20%。

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98.0%~102.5%之间。

3.7 通过精密度试验验证了本方法的精密度，RSD<4%。

（三）修订的技术内容及依据

通过系列条件实验及验证增加了方法3：电感耦合等离子体发射光谱法（见1范围，2010年版的8.2）；

通过方法比较，增加“当本文件中方法测定范围出现重叠时，选择仲裁方法”的说明（见1范围，2010年版的8.2）；

依照GB/T 1.1-2020的要求，增加了规范性引用文件（见第2章）、增加了术语和定义（见第3章）、将“允许差”修改为“再现性”（见4.7.3和5.7.3，2010年版的8.2）、删除了质量保证和控制（见2010年版的第9章）；

通过称样量确定实验，更改了方法1试料的称取量，由0.1g改为0.2g（2010版6.1）；

通过加标实验，更改了标准加入工作曲线范围，加入钙标准溶液（50µg/mL）由0 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00mL，5.00mL改为0 mL，1.00 mL，1.50 mL，2.00mL，3.00mL。（见4.5.5，2010年版的6.4.2）

通过镧和EDTA的加入量选择实验，更改释放剂由氯化锶溶液为氯化镧溶液，镧浓度为1.0g/L（见4.5.5，2010版6.4.2）。

通过强碱分离条件实验，对方法2使用的滤纸限定为中速定量滤纸、洗液为热碳酸钠洗液（见5.4.4.2，2010年版的14.4.2）；

通过氨水分离条件实验，限定了方法2氯化铵洗液的配置方法（见5.2.17，2010年版的12.17）；更改了氯化铵的加入量，由2-3g改为2g，并且限制的滤液总体积（见5.4.4.3，2010年版的14.4.3）；

通过硫酸镁加入量实验，更改了方法2硫酸镁的加入量，由5ml改为1ml（见5.4.4.4，2010年版的14.4.4）；

通过pH值条件实验增加了可选孔雀石绿调节滴定液pH值的方法（见5.4.4.4）。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

本标准是在GB/T 18114.3-2010标准的基础上进行修订，修订过程中进行了大量的试验及数据统计，对原标准部分技术内容进行修改，增加了方法3电感耦合等离子体发射光谱法。修订后标准内容全面，条款清晰，测定范围广、可操作性强，能满足稀土铁合金行业生产发展要求，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《稀土精矿化学分析方法 第3部分：氧化钙量的测定》达到国际先进水平。

五、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。

六、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土精矿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。

七、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

八、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。

九、贯彻国家标准的要求及措施建议

建议该标准为推荐性国家标准。

建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、其它应予说明的事项

本标准涵盖包头矿、独居石、四川矿、氟碳铈矿等稀土精矿氧化钙量的测定的测定，颁布标准实施后建议废止GB/T 18114.3-2010。

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

附件C：方法3精密度数据统计

 包头稀土研究院

2024年8月12日

**附件A：方法1精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究  | 0.678  | 1.408  | 3.196  |
| 0.668  | 1.354  | 3.232  |
| 0.704  | 1.415  | 3.167  |
| 0.768  | 1.452  | 3.115  |
| 0.732  | 1.362  | 3.231  |
| 0.686  | 1.418  | 3.178  |
| 0.712  | 1.327  | 3.113  |
| 0.711  | 1.523  | 3.135  |
| 0.661  | 1.348  | 2.835  |
| 0.653  | 1.436  | 3.169  |
| 0.765  | 1.334  | 3.290  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.717  | 1.483  | 2.956  |
| 0.695  | 1.411  | 2.807  |
| 0.737  | 1.511  | 2.953  |
| 0.691  | 1.546  | 2.909  |
| 0.725  | 1.563  | 3.204  |
| 0.726  | 1.490  | 3.177  |
| 0.705  | 1.430  | 3.204  |
| 0.739  | 1.428  | 3.157  |
| 0.764  | 1.543  | 3.220  |
| 0.789  | 1.593  | 2.844  |
| 0.779  | 1.448  | 2.807  |
| 江西理工大学 | 0.763  | 1.314  | 3.286  |
| 0.728  | 1.387  | 3.202  |
| 0.732  | 1.322  | 3.340  |
| 0.771  | 1.304  | 3.188  |
| 0.770  | 1.326  | 3.300  |
| 0.759  | 1.318  | 2.924  |
| 0.724  | 1.265  | 2.916  |
| 0.732  | 1.368  | 3.051  |
| 0.748  | 1.370  | 2.968  |
| 0.719  | 1.285  | 3.013  |
| 0.705  | 1.278  | 2.957  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.710 | 1.570 | 2.910 |
| 0.732 | 1.428 | 3.051 |
| 0.715 | 1.513 | 2.891 |
| 0.786 | 1.488 | 2.954 |
| 0.771 | 1.496 | 3.142 |
| 0.754 | 1.508 | 3.041 |
| 0.792 | 1.592 | 2.875 |
| 0.721 | 1.436 | 2.962 |
| 0.747 | 1.542 | 3.124 |
| 0.761 | 1.496 | 3.079 |
| 0.740 | 1.490 | 3.050 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.7130.7250.7310.7240.7020720 | 1.392 | 3.183 |
| 0.725 | 1.408 | 3.106 |
| 0.731 | 1.419 | 3.153 |
| 0.724 | 1.4301.430 | 3.240 |
| 0.702 | 1.395 | 3.143 |
| 0.720 | 1.390 | 3.122 |
| 0.729 | 1.407 | 3.307 |
| 0.693 | 1.403 | 3.267 |
| 0.729 | 1.385 | 3.068 |
| 0.712 | 1.438 | 3.154 |
| 0.727 | 1.387 | 3.026 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.712 | 1.404 | 3.232 |
| 0.733 | 1.423 | 3.084 |
| 0.717 | 1.446 | 3.178 |
| 0.698 | 1.408 | 3.177 |
| 0.745 | 1.411 | 3.085 |
| 0.728 | 1.436 | 3.101 |
| 0.737 | 1.428 | 3.094 |
| 0.750 | 1.422 | 3.140 |
| 0.716 | 1.401 | 3.165 |
| 0.744 | 1.425 | 3.158 |
| 0.708 | 1.419 | 3.122 |
| 甘肃稀土新材料股份有限公司 | 0.716 | 1.437 | 2.990 |
| 0.714 | 1.451 | 2.992 |
| 0.714 | 1.458 | 2.992 |
| 0.718 | 1.446 | 3.171 |
| 0.716 | 1.437 | 3.150 |
| 0.718 | 1.437 | 3.163 |
| 0.725 | 1.451 | 3.119 |
| 0.715 | 1.438 | 3.144 |
| 0.736 | 1.451 | 3.136 |
| 0.719 | 1.425 | 3.107 |
| 0.718 | 1.437 | 3.180 |

表A.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 0.6973 | 1.3979 | 3.1510 |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.7360 | 1.4951 | 3.0216 |
| 江西理工大学 | 0.7410 | 1.3215 | 3.1041 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.7481 | 1.5054 | 3.0072 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.7178 | 1.4049 | 3.1608 |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.7263 | 1.4203 | 3.1396 |
| 甘肃稀土新材料股份有限公司 | 0.7190 | 1.4425 | 3.1040 |

表A.3 各单元的标准差

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究  | 0.035418  | 0.059702  | 0.117672  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.032392  | 0.061267  | 0.171383  |
| 江西理工大学 | 0.022356  | 0.039518  | 0.162122  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.027743  | 0.049599  | 0.093360  |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.012656  | 0.017734  | 0.084341  |
| 虔东稀土集团股份有限公司 | 0.016293  | 0.013697  | 0.047272  |
| 甘肃稀土新材料股份有限公司 | 0.006419  | 0.009575  | 0.075368  |

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。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| Smax实验室 | 包头稀土研究院 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 |
| Smax值 | 0.035418  | 0.061267  | 0.171383  |
| ∑S2 | 1.2544E-03 | 3.7536E-03 | 2.9372E-02 |
| C | 0.3105 | 0.3146 | 0.3150 |
| 离群值（Y/N） | 无 | 无 | 无 |
| 歧离值（Y/N） | 无 | 无 | 无 |
| C临界 | 临界值C(0.01,7,11)=0.3617 临界值C(0.05,7,11)=0.3154 |

表A.4 柯克伦检验

柯克伦检验的结果表明，所有实验室的所有水平均为正确值，无歧离值，无离群值。

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.72649 | 1.42681 | 3.09834 |
| 均值的标准差 | 1.7085E-02 | 6.2608E-02 | 6.1428E-02 |
| 最大均值 | 0.7481 | 1.5054 | 3.1608 |
| 最小均值 | 0.6973 | 1.3215 | 3.0072 |
| Gmax | 1.264  | 1.255  | 1.017  |
| Gmin | 1.709  | 1.681  | 1.484  |
| G临界值 | 临界值G(0.01,11)=2.564 临界值G(0.05,11)=2.335 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.727 | 1.427 | 3.099 |
| T1 | 55.9398 | 109.864 | 238.572 |
| T2 | 40.69673 | 156.79733 | 739.49268 |
| T3 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 4.0401E-02 | 1.1933E-01 | 9.3247E-01 |
| Sr2 | 0.00057715 | 0.0017048 | 0.013321 |
| SL2 | 0.00080972 | 0.00049361 | 0.0035779 |
| SR2 | 0.0013869 | 0.0021984 | 0.016899 |
| m | 0.727 | 1.427 | 3.099 |
| Sr | 0.024024  | 0.041289  | 0.115417  |
| SR | 0.037241  | 0.046887  | 0.129996  |
| r | 0.07 | 0.12 | 0.33 |
| R | 0.11 | 0.14 | 0.37 |

**附件B：方法2精密度数据统计**

**1、**各实验室实验数据

表B.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 3.262  | 7.177  | 10.432  | 15.317  | 20.847  |
| 3.048  | 7.064  | 10.512  | 15.512  | 20.247  |
| 3.083  | 7.125  | 10.453  | 15.492  | 20.638  |
| 3.168  | 7.323  | 10.738  | 15.313  | 20.282  |
| 3.027  | 7.154  | 10.637  | 15.187  | 20.793  |
| 3.102  | 7.288  | 10.443  | 15.237  | 20.583  |
| 3.334  | 7.355  | 10.677  | 15.324  | 20.272  |
| 3.132  | 7.342  | 10.512  | 15.434  | 20.578  |
| 3.143  | 7.128  | 10.698  | 15.542  | 20.512  |
| 3.118  | 7.235  | 10.642  | 15.167  | 20.253  |
| 3.162  | 7.077  | 10.434  | 15.692  | 20.312  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 2.831  | 7.142  | 10.742  | 15.231  | 20.412  |
| 2.840  | 7.064  | 10.364  | 15.452  | 20.401  |
| 2.869  | 7.268  | 10.324  | 15.548  | 20.268  |
| 3.001  | 7.143  | 10.564  | 15.523  | 20.361  |
| 3.019  | 7.391  | 10.784  | 15.427  | 20.547  |
| 2.901  | 7.224  | 10.487  | 15.301  | 20.661  |
| 2.832  | 7.253  | 10.598  | 15.432  | 20.402  |
| 2.983  | 7.162  | 10.771  | 15.361  | 20.642  |
| 2.994  | 7.281  | 10.612  | 15.422  | 20.342  |
| 2.832  | 7.154  | 10.540  | 15.311  | 20.392  |
| 2.821  | 7.113  | 10.562  | 15.490  | 20.408  |
| 江西理工大学 | 3.066  | 7.295  | 10.695  | 15.259  | 20.376  |
| 3.227  | 7.304  | 10.327  | 15.594  | 20.555  |
| 3.267  | 7.354  | 10.322  | 15.668  | 20.343  |
| 3.276  | 7.335  | 10.699  | 15.250  | 20.290  |
| 3.073  | 7.252  | 10.329  | 15.330  | 20.294  |
| 2.936  | 7.296  | 10.352  | 15.242  | 20.808  |
| 3.255  | 7.403  | 10.822  | 15.471  | 20.921  |
| 3.288  | 7.299  | 10.674  | 15.548  | 20.748  |
| 3.053  | 7.293  | 10.335  | 15.486  | 20.320  |
| 3.103  | 7.026  | 10.478  | 15.659  | 20.418  |
| 3.314  | 7.032  | 10.347  | 15.670  | 20.416  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 3.015  | 7.247  | 10.479  | 15.498  | 20.257  |
| 3.101  | 7.256  | 10.504  | 15.325  | 20.517  |
| 2.998  | 7.136  | 10.492  | 15.485  | 20.485  |
| 3.127  | 7.251  | 10.506  | 15.512  | 20.514  |
| 3.245  | 7.078  | 10.742  | 15.505  | 20.634  |
| 3.143  | 7.314  | 10.621  | 15.231  | 20.317  |
| 3.024  | 7.149  | 10.634  | 15.193  | 20.521  |
| 3.017  | 7.250  | 10.498  | 15.425  | 20.497  |
| 3.111  | 7.347  | 10.711  | 15.544  | 20.558  |
| 3.035  | 7.096  | 10.489  | 15.485  | 20.512  |
| 3.163  | 7.254  | 10.438  | 15.517  | 20.395  |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 3.344  | 7.204  | 11.062  | 15.776  | 20.546  |
| 3.462  | 7.502  | 11.114  | 15.662  | 20.428  |
| 3.551  | 7.418  | 11.188  | 15.514  | 20.791  |
| 3.281  | 7.658  | 11.104  | 15.536  | 20.422  |
| 3.224  | 7.351  | 10.876  | 15.702  | 20.446  |
| 3.402  | 7.404  | 10.948  | 15.878  | 20.357  |
| 3.523  | 7.278  | 11.022  | 15.447  | 20.601  |
| 3.247  | 7.552  | 10.976  | 15.602  | 20.596  |
| 3.356  | 7.418  | 11.052  | 15.548  | 20.484  |
| 3.302  | 7.364  | 11.022  | 15.502  | 20.377  |
| 3.417  | 7.463  | 10.918  | 15.618  | 20.664  |
| 甘肃稀土 | 2.970  | 7.051  | 10.606  | 15.106  | 20.629  |
| 3.074  | 7.138  | 10.284  | 15.234  | 20.387  |
| 2.820  | 7.182  | 10.218  | 15.174  | 20.579  |
| 3.120  | 7.228  | 10.291  | 15.399  | 20.628  |
| 2.877  | 7.146  | 10.439  | 15.469  | 20.327  |
| 2.940  | 7.186  | 10.629  | 15.330  | 20.383  |
| 2.975  | 7.113  | 10.380  | 15.177  | 20.229  |
| 3.037  | 7.193  | 10.239  | 15.250  | 20.414  |
| 2.898  | 7.125  | 10.316  | 15.344  | 20.571  |
| 2.843  | 7.107  | 10.483  | 15.459  | 20.528  |
| 2.991  | 7.281  | 10.429  | 15.593  | 20.461  |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 3.172  | 7.113  | 10.575  | 15.527  | 20.442  |
| 3.170  | 7.330  | 10.717  | 15.513  | 20.250  |
| 3.119  | 7.105  | 10.582  | 15.594  | 20.281  |
| 3.214  | 6.962  | 10.781  | 15.579  | 20.399  |
| 3.028  | 7.264  | 10.503  | 15.470  | 20.713  |
| 3.015  | 7.092  | 10.657  | 15.228  | 20.142  |
| 3.060  | 7.058  | 10.514  | 15.427  | 20.147  |
| 3.201  | 6.919  | 10.475  | 15.279  | 20.304  |
| 3.239  | 7.081  | 10.697  | 15.466  | 20.236  |
| 3.094  | 7.264  | 10.499  | 15.470  | 20.316  |
| 3.222  | 7.098  | 10.550  | 15.516  | 20.683  |

表B.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 3.1435 | 7.2062 | 10.5616 | 15.3834 | 20.4834 |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 2.9021 | 7.1995 | 10.5771 | 15.4089 | 20.4396 |
| 江西理工大学 | 3.1689 | 7.2626 | 10.4891 | 15.4706 | 20.4990 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 3.0890 | 7.2162 | 10.5558 | 15.4291 | 20.4734 |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 3.3735 | 7.4193 | 11.0256 | 15.6168 | 20.5193 |
| 甘肃稀土 | 2.9586 | 7.1591 | 10.3922 | 15.3214 | 20.4669 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 3.1395 | 7.1169 | 10.5955 | 15.4608 | 20.3557 |

表B.3 各单元的标准差

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.089517  | 0.107213  | 0.117918  | 0.164623  | 0.222541  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.080530  | 0.093427  | 0.151201  | 0.098491  | 0.123935  |
| 江西理工大学 | 0.126065  | 0.121944  | 0.193430  | 0.173535  | 0.225691  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.078027  | 0.088025  | 0.102925  | 0.122637  | 0.108804  |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 0.108439  | 0.125545  | 0.092099  | 0.129203  | 0.133807  |
| 甘肃稀土 | 0.094980  | 0.063489  | 0.139747  | 0.149266  | 0.131069  |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.080479  | 0.125594  | 0.102450  | 0.114216  | 0.192006  |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表B.4。

表B.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 江西理工大学 | 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 江西理工大学 | 江西理工大学 | 江西理工大学 |
| Smax值 | 0.126065  | 0.125594  | 0.193430  | 0.173535  | 0.225691  |
| ∑S2 | 6.3736E-02 | 7.8408E-02 | 1.2328E-01 | 1.3397E-01 | 1.9961E-01 |
| C | 0.2493 | 0.2012 | 0.3035 | 0.2248 | 0.2552 |
| 离群值（Y/N） | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 歧离值（Y/N） | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| C临界 | 临界值C(0.01,7,11)=0.3617 临界值C(0.05,7,11)=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 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 | 3.1107  | 7.2257  | 10.5996  | 15.4416  | 20.4625  |
| 均值的标准差 | 1.5357E-01 | 9.6835E-02 | 2.0026E-01 | 9.2184E-02 | 5.3309E-02 |
| 最大均值 | 3.3735 | 7.4193 | 11.0256 | 15.6168 | 20.5193 |
| 最小均值 | 2.9021 | 7.1169 | 10.3922 | 15.3214 | 20.3557 |
| Gmax | 1.711  | 1.999  | 2.128  | 1.901  | 1.066  |
| Gmin | 1.359  | 1.123  | 1.036  | 1.304  | 2.002  |
| G临界值 | 临界值G(0.01,11)=2.564 临界值G(0.05,11)=2.335 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表B.6 精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 3.111  | 7.226  | 10.600  | 15.442  | 20.463  |
| T1 | 239.527 | 556.378 | 816.166 | 1189.001 | 1575.61 |
| T2 | 745.230717 | 4020.560852 | 8651.72 | 18361.06303 | 32242.54641 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.637  | 0.784  | 1.233  | 1.340  | 1.996  |
| Sr2 | 0.00911  | 0.0112  | 0.0176  | 0.0191  | 0.0285  |
| SL2 | 0.00106  | 0.0042  | 0.0093  | 0.0137  | 0.0228  |
| SR2 | 0.0102  | 0.0154  | 0.0269  | 0.0328  | 0.0513  |
| m | 3.11  | 7.23  | 10.60  | 15.44  | 20.46  |
| Sr | 0.10  | 0.11  | 0.13  | 0.14  | 0.17  |
| SR | 0.10  | 0.12  | 0.16  | 0.18  | 0.23  |
| r | 0.27  | 0.30  | 0.37  | 0.39  | 0.47  |
| R | 0.28  | 0.35  | 0.46  | 0.51  | 0.63  |

**附件C：方法3精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究院 | 0.765  | 1.538  | 4.613  | 10.552  | 20.238  |
| 0.755  | 1.513  | 4.620  | 10.441  | 20.342  |
| 0.722  | 1.497  | 4.714  | 10.522  | 20.401  |
| 0.751  | 1.560  | 4.688  | 10.568  | 20.256  |
| 0.707  | 1.452  | 4.624  | 10.543  | 20.533  |
| 0.702  | 1.398  | 4.568  | 10.564  | 20.534  |
| 0.705  | 1.485  | 4.546  | 10.532  | 20.435  |
| 0.727  | 1.375  | 4.689  | 10.399  | 20.189  |
| 0.766  | 1.508  | 4.656  | 10.741  | 20.100  |
| 0.732  | 1.430  | 4.667  | 10.644  | 20.444  |
| 0.792  | 1.479  | 4.578  | 10.254  | 20.621  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.729  | 1.402  | 4.764  | 10.620  | 20.560  |
| 0.726  | 1.542  | 4.707  | 10.510  | 20.579  |
| 0.732  | 1.560  | 4.564  | 10.622  | 20.508  |
| 0.791  | 1.551  | 4.724  | 10.420  | 20.559  |
| 0.750  | 1.514  | 4.807  | 10.266  | 20.541  |
| 0.732  | 1.482  | 4.828  | 10.647  | 20.592  |
| 0.765  | 1.405  | 4.667  | 10.388  | 20.769  |
| 0.750  | 1.479  | 4.776  | 10.387  | 20.343  |
| 0.758  | 1.453  | 4.851  | 10.422  | 20.842  |
| 0.708  | 1.513  | 4.907  | 10.215  | 21.072  |
| 0.718  | 1.420  | 4.911  | 10.370  | 21.018  |
| 江西理工大学 | 0.756  | 1.428  | 4.876  | 10.268  | 20.330  |
| 0.784  | 1.380  | 4.615  | 10.476  | 20.208  |
| 0.726  | 1.466  | 4.781  | 10.569  | 20.109  |
| 0.745  | 1.532  | 4.764  | 10.442  | 20.431  |
| 0.714  | 1.501  | 4.657  | 10.395  | 20.464  |
| 0.701  | 1.376  | 4.680  | 10.428  | 20.218  |
| 0.793  | 1.478  | 4.749  | 10.581  | 20.454  |
| 0.763  | 1.380  | 4.738  | 10.584  | 20.316  |
| 0.741  | 1.530  | 4.765  | 10.501  | 20.251  |
| 0.791  | 1.472  | 4.672  | 10.409  | 20.269  |
| 0.736  | 1.456  | 4.850  | 10.488  | 20.173  |
| 甘肃稀土 | 0.744  | 1.474  | 4.647  | 10.767  | 20.550  |
| 0.764  | 1.421  | 4.547  | 10.767  | 20.350  |
| 0.744  | 1.464  | 4.527  | 10.483  | 20.450  |
| 0.751  | 1.478  | 4.574  | 10.483  | 20.617  |
| 0.764  | 1.481  | 4.514  | 10.617  | 20.483  |
| 0.768  | 1.464  | 4.546  | 10.550  | 20.350  |
| 0.738  | 1.498  | 4.561  | 10.683  | 20.483  |
| 0.744  | 1.474  | 4.534  | 10.717  | 20.483  |
| 0.751  | 1.488  | 4.694  | 10.567  | 20.400  |
| 0.748  | 1.467  | 4.521  | 10.562  | 20.350  |
| 0.751  | 1.488  | 4.534  | 10.433  | 20.483  |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 0.740  | 1.414  | 4.861  | 10.528  | 20.573  |
| 0.758  | 1.457  | 4.715  | 10.532  | 20.752  |
| 0.724  | 1.429  | 4.747  | 10.581  | 20.443  |
| 0.719  | 1.408  | 4.603  | 10.673  | 20.223  |
| 0.727  | 1.478  | 4.592  | 10.446  | 20.375  |
| 0.765  | 1.506  | 4.881  | 10.589  | 20.226  |
| 0.741  | 1.466  | 4.694  | 10.674  | 20.450  |
| 0.715  | 1.445  | 4.760  | 10.556  | 20.397  |
| 0.772  | 1.436  | 4.713  | 10.611  | 20.514  |
| 0.780  | 1.480  | 4.651  | 10.432  | 20.417  |
| 0.733  | 1.432  | 4.588  | 10.773  | 20.155  |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 |  0.749  |  1.475  |  4.605  |  10.327  |  20.426  |
|  0.741  |  1.461  |  4.521  |  10.385  |  19.875  |
|  0.702  |  1.354  |  4.846  |  10.264  |  19.965  |
|  0.728  |  1.364  |  4.652  |  10.413  |  19.750  |
|  0.764  |  1.456  |  4.776  |  10.537  |  20.276  |
|  0.715  |  1.391  |  4.595  |  10.249  |  20.237  |
|  0.739  |  1.428  |  4.831  |  10.175  |  20.217  |
|  0.743  |  1.353  |  4.689  |  10.226  |  20.234  |
|  0.709  |  1.372  |  4.756  |  10.259  |  20.345  |
|  0.742  |  1.423  |  4.690  |  10.437  |  20.231  |
|  0.715  |  1.392  |  4.726  |  10.321  |  19.874  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.750  | 1.520  | 4.740  | 10.720  | 20.820  |
| 0.712  | 1.415  | 4.526  | 10.417  | 20.176  |
| 0.782  | 1.467  | 4.827  | 10.554  | 20.761  |
| 0.716  | 1.541  | 4.579  | 10.792  | 20.368  |
| 0.761  | 1.527  | 4.762  | 10.316  | 20.573  |
| 0.799  | 1.454  | 4.866  | 10.637  | 20.479  |
| 0.743  | 1.491  | 4.537  | 10.379  | 20.781  |
| 0.706  | 1.572  | 4.821  | 10.578  | 20.421  |
| 0.773  | 1.486  | 4.747  | 10.264  | 20.658  |
| 0.762  | 1.537  | 4.563  | 10.642  | 20.517  |
| 0.740  | 1.580  | 4.660  | 10.780  | 20.720  |

表A.2 各单元平均值（%）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 0.7385 | 1.4759 | 4.6330 | 10.5236 | 20.3721 |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.7417 | 1.4837 | 4.7733 | 10.4425 | 20.6712 |
| 江西理工大学 | 0.7500 | 1.4545 | 4.7406 | 10.4674 | 20.2930 |
| 甘肃稀土 | 0.7515 | 1.4725 | 4.5635 | 10.6026 | 20.4545 |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 0.7431 | 1.4501 | 4.7095 | 10.5814 | 20.4114 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.7315 | 1.4063 | 4.6988 | 10.3266 | 20.1300 |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.7495 | 1.5082 | 4.6935 | 10.5526 | 20.5704 |

表A.3 各单元的标准差

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 包头稀土研究研究 | 0.029399  | 0.057272  | 0.054659  | 0.127142  | 0.162464  |
| 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 0.023812  | 0.057810  | 0.104417  | 0.143264  | 0.225982  |
| 江西理工大学 | 0.030767  | 0.057295  | 0.080185  | 0.094372  | 0.118131  |
| 甘肃稀土 | 0.009740  | 0.020161  | 0.056592  | 0.116991  | 0.086329  |
| 赣州艾科锐检测技术有限公司 | 0.022381  | 0.030284  | 0.099968  | 0.100598  | 0.170971  |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.019196  | 0.044623  | 0.101324  | 0.107227  | 0.223020  |
| 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 0.029834  | 0.050728  | 0.125444  | 0.184554  | 0.200770  |

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。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 江西理工大学 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 四川省冕宁县方兴稀土有限公司 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 |
| Smax值 | 0.030767  | 0.057810  | 0.125444  | 0.184554  | 0.225982  |
| ∑S2 | 4.2322E-03 | 1.5793E-02 | 5.9519E-02 | 1.1496E-01 | 2.1815E-01 |
| C | 0.2237 | 0.2116 | 0.2644 | 0.2963 | 0.2341 |
| 离群值（Y/N） | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 歧离值（Y/N） | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| C临界 | 临界值C(0.01,7,11)=0.3617 临界值C(0.05,7,11)=0.3154 |

表A.4 柯克伦检验

柯克伦检验的结果表明，所有实验室的所有水平均为正确值，无歧离值，无离群值。

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.7437 | 1.4644 | 4.6875 | 10.4995 | 20.4146 |
| 均值的标准差 | 7.2217E-03 | 3.2068E-02 | 6.9720E-02 | 9.5667E-02 | 1.7762E-01 |
| 最大均值 | 0.7515 | 1.5082 | 4.7733 | 10.6026 | 20.6712 |
| 最小均值 | 0.7315 | 1.4063 | 4.5635 | 10.3266 | 20.1300 |
| Gmax | 1.086  | 1.364  | 1.231  | 1.078  | 1.444  |
| Gmin | 1.683  | 1.814  | 1.777  | 1.807  | 1.603  |
| G临界值 | 临界值G(0.01,11)=2.564 临界值G(0.05,11)=2.335 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.744 | 1.465 | 4.688 | 10.500 | 20.415 |
| T1 | 57.265 | 112.762 | 360.935 | 808.464 | 1571.927 |
| T2 | 42.622272 | 165.259325 | 1692.255488 | 8489.25 | 32091.46133 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 4.2322E-02 | 1.5793E-01 | 5.9519E-01 | 1.1496E+00 | 2.1815E+00 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.0006046 | 0.002256132 | 0.008502751 | 0.016422914 | 0.031163891 |
| SL2 | 0.000463478 | 0.001703473 | 0.005051177 | 0.009961298 | 0.014488583 |
| SR2 | 0.001068078 | 0.003959605 | 0.013553927 | 0.026384213 | 0.045652474 |
| Sr | 0.743701299 | 1.464441558 | 4.687467532 | 10.49953247 | 20.41463636 |
| SR | 0.024589 | 0.047499 | 0.092210 | 0.128152 | 0.176533 |
| r | 0.069 | 0.14 | 0.26 | 0.36 | 0.50 |
| R | 0.092 | 0.18 | 0.33 | 0.44 | 0.60 |