稀土精矿化学分析方法

第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定

方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法

编制说明

包头稀土研究院

2024年7月

**《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定**

**方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》**

编制说明（预审）

一、工作简况

**（一）任务来源**

根据2024年2月4日全国稀土标准化技术委员会下发《关于印发<稀土复合钇锆陶瓷粉>等24项国家、行业标准计划任务落实会议纪要的通知》要求（稀土标委[2024]6号），国家标准《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》修订工作由全国稀土标准化技术委员会归口（项目计划编号：20231301-T-469），包头稀土研究院负责推进，项目周期16个月。基于项目论证期间专家建议及生产、科研情况调研需求，本次修订增加了“X射线荧光光谱法测定稀土氧化物量”，调整稀土氧化物量的测定范围，将氧化镨、氧化钕由1.00%-10.00%修改为1.00%-20.00%，氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇由0.10%-10.00%修改为0.050%-10.00%

**（二）****主要参加单位和工作成员及其所做的工作**

**1、主要参加单位情况**

本文件由包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心共五家单位共同编制。

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。

虔东稀土集团股份有限公司（以下简称虔东集团）是本项目的一验单位。公司经过30年的快速发展，由最初的金属冶炼企业发展成为一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有赣州科力稀土新材料有限公司、东利高技术、科瑞精密磁材、力赛科等10多家子公司和控股公司。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。集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，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，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。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。

湖南稀土金属材料研究院有限责任公司是本项目的一验单位。创建于1958年，属国务院242家转制科研院所之一，是国家“专精特新”小巨人企业、国家技术创新示范企业。2000年下放到湖南省，2004年7月1日由事业单位转制为科技型企业，2021年4月完成公司制改革，现隶属湖南省高新创业投资集团有限公司。多年来，湖南稀土金属材料研究院有限责任公司围绕高纯稀土金属及靶材、高性能稀土镁合金、高纯稀土化合物、稀土硼化物和稀土永磁材料等5个方向开展深入研究和产业布局。创建以来，湖南稀土院累计获得科研成果400余项、省部级以上科技成果奖励300多项、国家授权发明专利56件，牵头或参与制定并颁布实施的国家/行业标准70项，建设有工业产品（稀土冶炼与加工品）质量控制和技术评价湖南实验室等2个国家级创新平台，以及稀土功能材料湖南省重点实验室等5个省部级创新平台；承担了多项国家及省部级课题。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。

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、国标(北京)检验认证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。

**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 |
| 吴文琪、聂成宏、任旭东 | 分别负责稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光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。 |
| 温斌、石雪峰、黄晓日 | 作为一验，对分析方法条件实验进行验证，完成并提供精密度数据 |
| 于磊、陈荣 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据 |

**（三）研制背景**

**1、 项目的必要性简述**

稀土元素氧化物配分量是稀土精矿生产、贸易中最重要的计价指标，根据国标委《2021年全国标准化工作要点》和十四五发展规划“关于战略性矿产开发与利用”重点工作的要求，为了更好适应稀土行业变化，完善稀土矿产品分析测试技术和标准体系，建议根据新的行业和市场需求修订GB/T 18114.8《稀土精矿化学分析方法 第8部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》，为稀土精矿产品的选冶工艺控制、贸易提供更好的技术保障。GB/T 18114.8-2010《稀土精矿化学分析方法 第8部分 十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》于2008年开始修订，2011年1月14日发布，2011年11月1日开始实施，已经运行10年，在此期间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已相继修订后发布实施，这些稀土精矿产品对稀土元素量和配分量仍然有严格的要求。随着分析检测技术的发展和标准物质（样品）体系的完善，X荧光光谱技术在稀土领域的应用不断进步，根据国标委《2021年全国标准化工作要点》和十四五发展规划“关于战略性矿产开发与利用”重点工作的要求，为了更好适应稀土行业变化，完善稀土矿产品分析测试技术和标准体系，根据新的行业和市场变化及需求，将旧标准中需要改进的地方进行修订。标准方法的修订将对稀土产品的市场行为提供产品质量参照，同时对国内、国外该类产品的质量提供一个可借鉴的标准参照。项目的研究具有一定的经济和广泛的社会效益。

**2、 项目的可行性简述**

X荧光光谱法具有快捷、准确、稳定、可操作性强的特点，在稀土产品检测领域应用广泛，具备作为稀土精矿中氧化物分析方法开发研究的条件；X荧光光谱法测定范围宽、准确度高，在稀土废料回收、稀土功能材料生产等领域已制定成为国家标准、行业标准分析方法指导生产、贸易，优化样品熔融条件是方法研究的重点。针对稀土精矿中氧化物量的测定，开展X荧光光谱法，即能拓展现有标准的适用范围，又可丰富稀土精矿中氧化物定量分析途径，对我国标准体系的完善具有重要意义。

**（三）主要工作过程**

**1、预研阶段**

针对稀土精矿中不同梯度的氧化物量，包头稀土研究院经文献检索、标准查阅，分别制定了X荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法的研究方案并开展相关实验，初步形成相应分析方法。

**2、立项阶段**

2023年6月，包头稀土研究院向全国稀土标准化技术委员会秘书处提交《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》国家标准项目建议书、立项论证报告及草案等申报材料，经全国稀土标准化技术委员会专家论证成功立项并上报国标委备案。

2024年1月16日至1月18日全国稀土标准化技术委员会在珠海组织的2024年第一次稀土标准工作会，完成《稀土精矿化学分析方法》、《LED用稀土荧光粉试验方法》、《钕铁硼废料化学分析方法》等19项国家、行业标准计划的任务落实工作。其中《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》由包头稀土研究院负责起草单位，虔东稀土集团股份有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司为一验单位，国标(北京)检验认证有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心为二验单位。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**

根据稀标委标准研制进度安排，包头稀土研究院安排技术骨干人员成立《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》国家标准研发小组。

2024年3月1日-3月31日，完成统一样的筛选、制备了包头矿、四川矿、独居石基体。

2024年4月1日-4月20日，完成了精密度、加标回收等试验，完成实验数据进行整理，完成方法研究报告，并发送至各验证单位，同时邮寄稀土精矿统一样。

2024年6月20日开始，验证单位陆续返回验证报告，研发小组汇总、处理验证数据，优化实验条件；期间，由于国标(北京)检验认证有限公司做不了独居石样品，因此在数据处理过程中研发小组未统计国标(北京)检验认证有限公司独居石结果。

各验证单位提出的技术意见及出理见表2。

表2 稀土氧化物量的测定 X射线荧光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 | 独居石统一样的ICP-OES检测结果中Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3、Er2O3含量在0.1%以上（Er2O3为0.091%），在建方法时没有将这些元素添加进来，方法有一定局限性。独居石的X射线荧光方法检测Eu2O3时结果与ICP-OES相比偏差较大，结果准确度不是很好。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 未采纳 | ICP-OES检测采用分离富集的方法，可以得到较低的检测下限。XRF法灵敏度较差，谱线干扰严重，部分重稀土检测下限高于0.1%，同时测定误差较大。三种矿物以轻中稀土为主，重稀土含量较少，增加XRF方法主要用于提高轻稀土元素测定精密度及稳定性，故暂不采纳。 |
| 2 | 由于没有测定基体中的元素，所以金属元素对系统元素的干扰其实是没有去除的  本实验只是扣除了稀土元素之间的干扰，会不会对结果有所影响。 | 国标(北京)检验认证有限公司 | 采纳 | 精矿中基体元素的含量与稀土元素量是相对应的。本方法采用没有谱线干扰的La2O3量校正基体效应，具备校正效果满足测定要求。 |
| 3 | La的系列标样最高点是20%，但是四川矿的样品测定结果为26%，超出了线性范围，  可适当增加La的线性范围。 | 国标(北京)检验认证有限公司 | 采纳 | 预审会后增加高镧的标样，同时增加统一样品，补充测定范围， |

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 18114.8《稀土精矿化学分析方法 第8部分 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》（征求意见稿）。

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8部分 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》（征求意见稿）征询意见。2024年08月26日，收集整理征求到的意见建议，逐一进行答复，采纳合理意见对标准稿进行修改，形成预审稿。

2024年08月28日《稀土精矿化学分析方法 第8部分 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》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》（预审稿）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：



**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，本次标准修订增加了X射线荧光光谱法，体现了检测技术的进步。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。根据现行稀土精矿产品标准指标要求结合稀土冶炼生产工艺，本标准制定过程中在不断优化电感耦合等离子体发射光谱法的前提下，增加了X射线荧光光谱法，进一步扩展了《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定 方法1：稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法》方法，所制定的方法根据不同类型、不同稀土含量的稀土精矿，制备了包头矿、四川矿、独居石精矿基体，为不同类型稀土精矿检测工作提供了多种分析方法，具有广泛应用的潜力。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

**三、标准主要技术内容、确定的依据及主要试验和验证情况**

**1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：

**1.1测定方法**

根据现行稀土精矿产品标准指标规定及稀土冶炼生产工艺要求，结合新增稀土精矿确定稀土氧化物分析方法。本次为修订方法，保留原标准中电感耦合等离子体发射光谱法，新增X射线荧光光谱法。两种方法均能满足稀土精矿中不同梯度稀土氧化物含量的测定。

**1.2适用范围**

本文件适用于稀土精矿中稀土氧化物量的测定。方法1测定范围见表1。

表3 方法1测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物 | 测定范围  % |
| 氧化镧 | 3.00～30.00 |
| 氧化铈 | 5.00～40.00 |
| 氧化镨、氧化钕 | 1.00～15.00 |
| 氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化钇 | 0.050～5.00 |

**2主要试验和验证情况分析**

2.1 实验内容

2.1.1 方法1 稀土氧化物量的测定 X射线荧光光谱法

2.1.1.1 方法原理

试料经熔融法制成玻璃样片，通过X射线管产生初级X射线照射到样片表面上，产生特征X射线经晶体分光后，检测器在选择的特征波长相对应得2θ角处测定X射线荧光强度，根据工作曲线和测量的X射线荧光强度，计算出样品中各稀土氧化物量。

2.1.1.2 实验条件优化

2.1.1.2.1 仪器工作曲线的确定

用X荧光光谱法对30矿、40矿、50矿及统一样包头矿、四川矿、独居石用粉末压片法进行半定量测定，确定非稀土基体各元素大致含量。将半定量非稀土基体结果按氧化物（氟、磷、硫、氯除外)，归一到100%。这三种矿物基体差别大，包头矿钙、铁、磷、氟、碳含量高，四川矿氟、铁、钡、硅、碳、铝含量高，独居石磷、钍、硅、锆、钛、铁、铝含量高。根据含量和化合物的易购性配制包头矿基体（5.18）、 四川矿基体（5.19）、独居石基体（5.20）。配制原则：1.尽量用所含元素，采购难度大则用邻近元素（对X射线的基体吸收接近）代替。如钍、铀为放射性重元素，要用非放射性的重元素铅代替。2.两种元素均存在，则用两者的化合物添加。如包头矿的钙、氟都高，则先加氟化钙、其余钙加入氧化钙。3.对稀土有谱线干扰的元素不可用其它元素代替。如氧化钡难得，则以氯化钡代替。4..融片时易挥发的元素氟和碳，分别用氟化钠和碳酸锂代替。

这三种基体分别与混合稀土氧化物各0.3g制备三个样片（包头矿基体0.6g、四川矿基体0.6g、独居石基体0.6g），这三种基体分别与混合稀土氧化物各0.15g制备三个样片（包头矿基体0.3g、四川矿基体0.3g、独居石基体0.3g），测量后得到表3。

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表3 不同基体及稀释比下稀土元素净强度（kcps） | | | | | | | |
| 元素 | 谱线 | 包头矿基体0.6g | 包头矿基体0.3g | 四川矿基体0.6g | 四川矿基体0.3g | 独居石基体0.6g | 独居石基体0.3g |
| La | LA | 71.624 | 45.881 | 73.906 | 46.907 | 65.554 | 43.455 |
| Ce | LB1 | 120.781 | 78.958 | 118.800 | 77.481 | 109.941 | 75.073 |
| Pr | LB1 | 8.877 | 6.164 | 9.181 | 6.427 | 8.102 | 5.826 |
| Nd | LB1 | 38.036 | 26.449 | 37.600 | 26.360 | 34.992 | 25.008 |
| Sm | LB1 | 2.083 | 1.718 | 2.075 | 1.629 | 1.855 | 1.395 |
| Eu | LB2 | 1.987 | 1.566 | 1.971 | 1.527 | 1.815 | 1.457 |
| Gd | LB1 | 0.862 | 0.641 | 0.872 | 0.674 | 0.850 | 0.628 |
| Y | KB1 | 33.055 | 26.490 | 31.209 | 24.544 | 3.299 | 2.369 |

由表3可见，对于相同的稀土氧化物与不同的基体组合后得到的混合精矿，以不同的稀释比融片后X荧光净强度有明显差别，所以不能用一个工作曲线测定，应对不同基体设置不同分析曲线。

2.1.1.2.2 检测下限

准确称取无水四硼酸锂和偏硼酸锂（质量比2：1）6.0000g于铂黄坩埚中，均匀覆盖0.5000g硝酸锂、加入基体0.3g、La-Nd混合物REO 0.3g（基体和混合物不可接触埚壁），均匀覆盖0.5000g氧化硼，滴加0.5mL溴化铵溶液。将坩埚放进预加热到1050℃的熔样机内熔融19min，取出坩埚，置于水平耐火材料板上冷却至室温，将已成型样片与坩埚剥离、编号待测。每种基体样品各制备6片样片。熔样机在熔样过程中自动摇摆、转动坩埚，将气泡赶尽，使样片均匀。

将制备的样片放入样品杯，按仪器工作条件进行测定，得到氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化钇空白标准偏差见表4。以空白样10倍标准偏差作为检测下限，得到检测下限不大于0.063%。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 表4 氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化钇空白标准偏差 | | | | m/m% |
| 编号 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Y2O3 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.020 | 0.017 | 0.027 | 0.016 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.016 | 0.016 | 0.032 | 0.019 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.019 | 0.020 | 0.030 | 0.018 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.026 | 0.016 | 0.033 | 0.018 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.023 | 0.007 | 0.024 | 0.015 |
| 包头矿Sm-Y空白 | -0.017 | 0.008 | 0.021 | 0.020 |
| 标准偏差 | 0.0038 | 0.0053 | 0.0047 | 0.0019 |
| 四川矿Sm-Y空白 | 0.012 | 0.069 | 0.012 | 0.038 |
| 四川矿Sm-Y空白 | -0.001 | 0.066 | 0.020 | 0.038 |
| 四川矿Sm-Y空白 | 0.003 | 0.065 | 0.009 | 0.038 |
| 四川矿Sm-Y空白 | 0.012 | 0.063 | 0.013 | 0.038 |
| 四川矿Sm-Y空白 | 0.013 | 0.056 | 0.007 | 0.034 |
| 四川矿Sm-Y空白 | 0.008 | 0.054 | 0.003 | 0.035 |
| 标准偏差 | 0.0057 | 0.0059 | 0.0058 | 0.0018 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.014 | 0.011 | -0.011 | -0.006 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.004 | 0.008 | -0.008 | -0.006 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.018 | 0.009 | -0.003 | -0.006 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.002 | 0.000 | -0.002 | -0.006 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.010 | 0.010 | -0.006 | -0.010 |
| 独居石Sm-Y空白 | 0.005 | 0.013 | -0.011 | -0.006 |
| 标准偏差 | 0.0063 | 0.0045 | 0.0039 | 0.0016 |

2.1.2.2.3 统一样精密度

将3种统一样按实验条件制备6个样片，放入样品杯，按仪器工作条件进行测定，得到结果的平均值、标准偏差和RSD见表5、6、7。除四川矿和独居石氧化铕因为含量太低标准偏差为9.61%和4.16%，其他的均小于3.50%，说明此法精密度很好。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表5 包头矿统一样结果 | | | | | | | | | | | | | | | m/m% |
| 编号 | | La2O3 | CeO2 | | Pr6O11 | | Nd2O3 | | Sm2O3 | | Eu2O3 | | Gd2O3 | | Y2O3 |
| 包头矿 | | 15.011 | 27.289 | | 2.427 | | 7.255 | | 0.598 | | 0.120 | | 0.239 | | 0.171 |
| 包头矿 | | 15.055 | 27.246 | | 2.429 | | 7.252 | | 0.598 | | 0.117 | | 0.243 | | 0.171 |
| 包头矿 | | 14.934 | 27.120 | | 2.392 | | 7.201 | | 0.611 | | 0.115 | | 0.239 | | 0.169 |
| 包头矿 | | 15.085 | 27.377 | | 2.467 | | 7.269 | | 0.598 | | 0.116 | | 0.243 | | 0.171 |
| 包头矿 | | 14.944 | 27.106 | | 2.407 | | 7.199 | | 0.593 | | 0.125 | | 0.232 | | 0.170 |
| 包头矿 | | 15.001 | 27.168 | | 2.406 | | 7.219 | | 0.602 | | 0.115 | | 0.235 | | 0.171 |
| 平均值 | | 15.005 | 27.218 | | 2.421 | | 7.233 | | 0.600 | | 0.118 | | 0.239 | | 0.171 |
| 标准偏差 | | 0.060 | 0.106 | | 0.026 | | 0.030 | | 0.006 | | 0.004 | | 0.004 | | 0.001 |
| RSD % | | 0.40 | 0.39 | | 1.09 | | 0.42 | | 1.02 | | 3.30 | | 1.83 | | 0.49 |
| 表6 四川矿统一样结果 | | | | | | | | | | | | | | | m/m% |
| 编号 | La2O3 | | | CeO2 | | Pr6O11 | | Nd2O3 | | Sm2O3 | | Eu2O3 | | Gd2O3 | Y2O3 |
| 四川矿 | 26.056 | | | 34.648 | | 2.413 | | 7.025 | | 0.593 | | 0.059 | | 0.249 | 0.156 |
| 四川矿 | 26.116 | | | 34.707 | | 2.441 | | 7.021 | | 0.606 | | 0.053 | | 0.248 | 0.159 |
| 四川矿 | 26.005 | | | 34.648 | | 2.455 | | 7.046 | | 0.600 | | 0.061 | | 0.248 | 0.157 |
| 四川矿 | 26.100 | | | 34.686 | | 2.451 | | 7.045 | | 0.584 | | 0.054 | | 0.252 | 0.157 |
| 四川矿 | 26.127 | | | 34.747 | | 2.476 | | 7.051 | | 0.611 | | 0.056 | | 0.241 | 0.159 |
| 四川矿 | 25.975 | | | 34.568 | | 2.435 | | 7.041 | | 0.588 | | 0.046 | | 0.243 | 0.158 |
| 平均值 | 26.063 | | | 34.667 | | 2.445 | | 7.038 | | 0.597 | | 0.055 | | 0.247 | 0.158 |
| 标准偏差 | 0.062 | | | 0.061 | | 0.021 | | 0.012 | | 0.011 | | 0.005 | | 0.004 | 0.001 |
| RSD % | 0.24 | | | 0.18 | | 0.87 | | 0.17 | | 1.76 | | 9.61 | | 1.65 | 0.77 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表7 独居石统一样结果 | | | | | | | | m/m% |
| 编号 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Y2O3 |
| 独居石 | 12.487 | 26.438 | 2.721 | 9.138 | 1.780 | 0.317 | 1.065 | 1.655 |
| 独居石 | 12.471 | 26.489 | 2.748 | 9.156 | 1.780 | 0.285 | 1.073 | 1.653 |
| 独居石 | 12.492 | 26.513 | 2.721 | 9.152 | 1.793 | 0.306 | 1.061 | 1.651 |
| 独居石 | 12.504 | 26.486 | 2.716 | 9.126 | 1.784 | 0.305 | 1.079 | 1.655 |
| 独居石 | 12.512 | 26.555 | 2.738 | 9.155 | 1.795 | 0.287 | 1.078 | 1.654 |
| 独居石 | 12.516 | 26.442 | 2.742 | 9.147 | 1.790 | 0.307 | 1.065 | 1.653 |
| 平均值 | 12.497 | 26.487 | 2.731 | 9.146 | 1.787 | 0.301 | 1.070 | 1.654 |
| 标准偏差 | 0.017 | 0.044 | 0.013 | 0.012 | 0.007 | 0.013 | 0.008 | 0.002 |
| RSD % | 0.14 | 0.17 | 0.49 | 0.13 | 0.37 | 4.16 | 0.71 | 0.09 |

2.1.2.2.4 标准加入实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表8 标准加入回收率 | | | | | | | | | | |
|  |  | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Y2O3 | REO |
| 包头矿标加01 | 理论值m/m% | 7.201 | 12.266 | 1.191 | 3.568 | 1.322 | 1.264 | 1.279 | 1.270 | 29.360 |
| 测量值m/m% | 7.005 | 12.661 | 1.294 | 3.693 | 1.245 | 1.221 | 1.344 | 1.324 | 29.787 |
| 回收率 % | 97.284 | 103.219 | 108.688 | 103.506 | 94.175 | 96.586 | 105.113 | 104.214 | 101.453 |
| 包头矿标加02 | 理论值m/m% | 9.601 | 16.399 | 1.586 | 4.752 | 1.108 | 1.021 | 1.043 | 1.031 | 36.541 |
| 测量值m/m% | 9.653 | 16.894 | 1.511 | 4.859 | 1.110 | 0.905 | 1.062 | 1.006 | 37.000 |
| 回收率 % | 100.543 | 103.017 | 95.281 | 102.255 | 100.181 | 88.618 | 101.829 | 97.605 | 101.257 |
| 包头矿标加03 | 理论值m/m% | 12.301 | 20.988 | 2.033 | 6.091 | 2.108 | 2.021 | 2.043 | 2.031 | 49.616 |
| 测量值m/m% | 12.650 | 20.995 | 2.038 | 5.550 | 2.178 | 1.725 | 2.030 | 1.829 | 48.995 |
| 回收率 % | 102.836 | 100.034 | 100.261 | 91.116 | 103.321 | 85.344 | 99.367 | 90.068 | 98.749 |
| 四川矿标加01 | 理论值m/m% | 13.716 | 20.667 | 1.811 | 5.360 | 0.399 | 0.265 | 0.312 | 0.289 | 42.819 |
| 测量值m/m% | 14.232 | 21.145 | 1.841 | 6.019 | 0.426 | 0.312 | 0.369 | 0.325 | 44.669 |
| 回收率 % | 103.764 | 102.314 | 101.640 | 112.304 | 106.700 | 117.754 | 118.380 | 112.295 | 104.321 |
| 四川矿标加02 | 理论值m/m% | 17.798 | 27.207 | 2.435 | 7.221 | 0.667 | 0.517 | 0.569 | 0.544 | 56.957 |
| 测量值m/m% | 17.918 | 27.280 | 2.390 | 7.384 | 0.676 | 0.488 | 0.646 | 0.570 | 57.352 |
| 回收率 % | 100.676 | 100.269 | 98.166 | 102.262 | 101.325 | 94.436 | 113.510 | 104.751 | 100.693 |
| 四川矿标加03 | 理论值m/m% | 19.037 | 29.360 | 2.660 | 7.900 | 0.911 | 0.766 | 0.817 | 0.793 | 62.244 |
| 测量值m/m% | 18.900 | 28.972 | 2.610 | 7.874 | 1.020 | 0.683 | 0.927 | 0.718 | 61.704 |
| 回收率 % | 99.280 | 98.678 | 98.113 | 99.667 | 111.942 | 89.146 | 113.513 | 90.591 | 99.132 |
| 独居石标加01 | 理论值m/m% | 5.150 | 9.149 | 0.923 | 2.865 | 1.929 | 1.780 | 1.857 | 1.915 | 25.567 |
| 测量值m/m% | 5.006 | 9.094 | 1.042 | 3.139 | 1.854 | 1.737 | 2.085 | 2.002 | 25.959 |
| 回收率 % | 97.210 | 99.402 | 112.881 | 109.580 | 96.127 | 97.578 | 112.277 | 104.524 | 101.532 |
| 独居石标加02 | 理论值m/m% | 7.750 | 13.708 | 1.382 | 4.280 | 1.750 | 1.542 | 1.650 | 1.731 | 33.794 |
| 测量值m/m% | 7.462 | 13.374 | 1.340 | 4.938 | 1.935 | 1.350 | 1.743 | 1.589 | 33.731 |
| 回收率 % | 96.289 | 97.562 | 96.937 | 115.363 | 110.560 | 87.539 | 105.648 | 91.771 | 99.813 |
| 独居石标加03 | 理论值m/m% | 9.999 | 17.797 | 1.796 | 5.579 | 2.857 | 2.560 | 2.714 | 2.831 | 46.135 |
| 测量值m/m% | 9.952 | 17.856 | 1.841 | 5.161 | 2.987 | 2.156 | 2.667 | 2.774 | 45.394 |
| 回收率 % | 99.526 | 100.329 | 102.494 | 92.505 | 104.536 | 84.211 | 98.267 | 97.997 | 98.395 |
| 注：稀土元素氧化物理论值为（所在混合REO加入量×所占份额+稀土精矿加入量×精矿中该元素质量百分比/100）/0.6×100 | | | | | | | | | | |

由表8可见，回收率在84-120%之间，说明方法有较好的准确度。

2.1.2.2.5 与其他方法结果对照

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表12 与其他方法结果对照比较 | | | | | | | | | m/m% |
| 类型 | REO | Y2O3 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 |
| 包头矿 | 53.004 | 0.171 | 15.005 | 27.218 | 2.421 | 7.233 | 0.600 | 0.118 | 0.239 |
| 对照值 | 53.938 | 0.140 | 15.225 | 27.422 | 2.569 | 7.658 | 0.588 | 0.119 | 0.216 |
| 四川矿 | 71.275 | 0.158 | 26.063 | 34.667 | 2.445 | 7.038 | 0.597 | 0.060 | 0.247 |
| 对照值 | 71.206 | 0.071 | 26.156 | 34.331 | 2.665 | 7.262 | 0.499 | 0.071 | 0.150 |
| 独居石 | 55.673 | 1.654 | 12.497 | 26.487 | 2.731 | 9.146 | 1.787 | 0.301 | 1.070 |
| 对照值 | 54.844 | 1.438 | 12.551 | 25.779 | 2.887 | 9.659 | 1.371 | 0.105 | 1.055 |
| 包头矿30 | 29.465 | 0.180 | 7.877 | 14.803 | 1.354 | 4.567 | 0.336 | 0.067 | 0.155 |
| 对照值 | 29.075 | 0.085 | 8.250 | 14.840 | 1.380 | 4.030 | 0.310 | 0.060 | 0.120 |
| 包头矿40 | 39.643 | 0.159 | 10.408 | 20.090 | 1.904 | 6.193 | 0.474 | 0.152 | 0.181 |
| 对照值 | 39.727 | 0.100 | 10.610 | 20.190 | 2.040 | 6.080 | 0.460 | 0.087 | 0.160 |
| 包头矿50 | 51.982 | 0.171 | 13.754 | 26.891 | 2.489 | 7.572 | 0.589 | 0.188 | 0.236 |
| 对照值 | 51.840 | 0.130 | 13.640 | 26.580 | 2.660 | 7.910 | 0.600 | 0.110 | 0.210 |
| 注：表中对照值为化学方法得到的稀土总量与ICP-OES该元素配分量乘积再除以100。 | | | | | | | | | |

从表中可见，大部分结果在误差范围内，也有个别结果超差。这是因为重元素稀土和轻元素为主的基体有30-70%的范围变化，对X射线荧光强度的影响较大。要得到更准确的结果，需根据实际生产情况减小基体变化范围。

2.1.2 结论

采用X射线荧光光谱法测定稀土精矿中的稀土氧化物，能够准确测定样品中的氧化物量，满足生产、科研需要。

2.2 验证数据结果分析

2.2.1 原始数据统计

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

2.2.2 对于岐离和离群数据的分析

试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：参照GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法，先进行格拉布斯检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大或最小的平均值经检验为离群值，则将其剔除，对剩下的平均值重复进行检验；再进行柯克伦检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大标准差经检验判断为离群值后，将其进行剔除，对剩下的数据再次进行柯克伦检验。

2.2.3 重复性限和再现性限计算

试验中X射线荧光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**

本标准是在GB/T 18114.8-2010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，在电感耦合等离子体发射光谱法基础上，增加了X射线荧光光谱法方法。修订后标准内容全面，条款清晰，测定范围广、可操作性强，能满足稀土精矿中稀土氧化物量和配分量检测要求，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 稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定》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**

建议在本标准发布实施之日起，代替GB/T 18114.11-2010《稀土精矿化学分析方法 第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定》。

附件A：氧化镧精密度数据统计

附件B：氧化铈精密度数据统计

附件C：氧化镨精密度数据统计

附件D：氧化钕精密度数据统计

附件E：氧化钐精密度数据统计

附件F：氧化铕精密度数据统计

附件G：氧化钆精密度数据统计

附件H：氧化钇精密度数据统计

包头稀土研究院

2024年8月28日

**附件A：氧化镧精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 12.487 | 15.011 | 26.056 |
| 12.471 | 15.055 | 26.116 |
| 12.492 | 14.934 | 26.005 |
| 12.504 | 15.085 | 26.100 |
| 12.512 | 14.944 | 26.127 |
| 12.516 | 15.001 | 25.975 |
| 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 | 12.404 | 14.802 | 26.011 |
| 12.401 | 14.833 | 26.009 |
| 12.421 | 14.825 | 26.013 |
| 12.402 | 14.821 | 26.014 |
| 12.391 | 14.835 | 26.101 |
| 12.386 | 14.809 | 26.019 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 13.135 | 14.665 | 25.586 |
| 12.423 | 15.308 | 25.737 |
| 13.027 | 15.063 | 26.368 |
| 12.808 | 14.932 | 26.069 |
| 12.624 | 15.017 | 26.103 |
| 12.726 | 15.113 | 26.031 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 12.125 | 15.512 | 26.125 |
| 12.225 | 15.452 | 26.223 |
| 12.136 | 15.328 | 26.052 |
| 12.208 | 15.535 | 26.115 |
| 12.109 | 15.367 | 26.237 |
| 12.246 | 15.266 | 26.114 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | / | 15.158 | 26.553 |
| / | 15.189 | 26.701 |
| / | 15.196 | 26.447 |
| / | 15.166 | 26.525 |
| / | 15.225 | 26.401 |
| / | 15.164 | 26.417 |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 12.4970 | 15.0050 | 26.0632 |
| 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 | 12.4008 | 14.8208 | 26.0278 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 12.7905 | 15.0163 | 25.9823 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 12.1748 | 15.4100 | 26.1443 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 |  | 15.1830 | 26.5073 |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 0.016947 | 0.059521 | 0.062339 |
| 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 | 0.012123 | 0.013121 | 0.036002 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.261479 | 0.213138 | 0.279445 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.058321 | 0.106866 | 0.071352 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | \ | 0.025472 | 0.112260 |

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 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 |
| Smax值 | 0.261479 | 0.213138 | 0.279445 |
| ∑S2 | 6.1212E-02 | 1.0097E-01 | 7.2207E-02 |
| C | 0.9469 | 0.7421 | 0.7734 |
| 离群值（Y/N） | Y | Y | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

表A.4 柯克伦检验

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 | 12.46579 | 15.08703 | 26.14500 |
| 均值的标准差 | 2.5514E-01 | 2.2142E-01 | 2.1105E-01 |
| 最大均值 | 12.7905 | 15.4100 | 26.5073\* |
| 最小均值 | 12.1748 | 14.8208 | 25.9823 |
| Gmax | 1.273 | 1.459 | 1.717 |
| Gmin | 1.140 | 1.202 | 0.771 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

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 | 12.466 | 15.088 | 26.146 |
| T1 | 299.179 | 452.611 | 784.35 |
| T2 | 3729.627744 | 6829.43232 | 20508.39948 |
| T3 | 24 | 30 | 30 |
| T4 | 144 | 180 | 180 |
| T5 | 3.6104E-01 | 3.0606E-01 | 5.0483E-01 |
| P | 4 | 5 | 5 |
| Sr2 | 0.018051758 | 0.012242407 | 0.020193027 |
| SL2 | 0.003916871 | 0.034421097 | 0.061998246 |
| SR2 | 0.02196863 | 0.046663504 | 0.082191272 |
| m | 12.46579167 | 15.08703333 | 26.145 |
| Sr | 0.134357 | 0.110645 | 0.142102 |
| SR | 0.148218 | 0.216017 | 0.286690 |
| r | 0.38 | 0.31 | 0.40 |
| R | 0.42 | 0.61 | 0.81 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件B：氧化铈精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 26.438 | 27.289 | 34.648 |
| 26.489 | 27.246 | 34.707 |
| 26.513 | 27.120 | 34.648 |
| 26.486 | 27.377 | 34.686 |
| 26.555 | 27.106 | 34.747 |
| 26.442 | 27.168 | 34.568 |
| 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 | 26.284 | 27.101 | 34.689 |
| 26.279 | 27.114 | 34.672 |
| 26.283 | 27.204 | 34.683 |
| 26.306 | 27.109 | 34.681 |
| 26.276 | 27.123 | 34.677 |
| 26.291 | 27.110 | 34.685 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 25.896 | 26.568 | 34.753 |
| 26.424 | 27.623 | 35.062 |
| 26.331 | 26.983 | 33.756 |
| 27.106 | 27.235 | 34.625 |
| 26.908 | 27.339 | 34.681 |
| 26.275 | 26.865 | 34.607 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 26.625 | 26.914 | 34.953 |
| 26.598 | 26.725 | 35.023 |
| 26.634 | 26.956 | 35.134 |
| 26.642 | 26.832 | 34.992 |
| 26.618 | 26.814 | 34.985 |
| 26.637 | 26.903 | 35.096 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | \ | 27.703 | 34.192 |
| \ | 27.746 | 34.169 |
| \ | 27.716 | 34.236 |
| \ | 27.714 | 34.038 |
| \ | 27.782 | 34.269 |
| \ | 27.694 | 34.256 |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 26.4872 | 27.2177 | 34.6673 |
| 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 | 26.2865 | 27.1268 | 34.6812 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 26.4900 | 27.1022 | 34.5807 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 26.6257 | 26.8573 | 35.0305 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | \ | 27.7258 | 34.1933 |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 包头稀土研究研究 | 0.044115 | 0.105597 | 0.061455 |
| 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 | 0.010821 | 0.038478 | 0.006014 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.443368 | 0.374375 | 0.436848 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.016058 | 0.083742 | 0.070168 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | \ | 0.032658 | 0.085083 |

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 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 |
| Smax值 | 0.443368 | 0.374375 | 0.436848 |
| ∑S2 | 1.6087E-01 | 2.0681E-01 | 1.9890E-01 |
| C | 0.9883 | 0.8713 | 0.9228 |
| 离群值（Y/N） | Y | Y | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

表A.4 柯克伦检验

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 | 26.47233 | 27.20597 | 34.63060 |
| 均值的标准差 | 1.3973E-01 | 3.1976E-01 | 2.9897E-01 |
| 最大均值 | 26.6257 | 27.7258 | 35.0305 |
| 最小均值 | 26.2865 | 26.8573 | 34.1933 |
| Gmax | 1.097 | 1.626 | 1.338 |
| Gmin | 1.330 | 1.090 | 1.463 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 26.473 | 27.207 | 34.631 |
| T1 | 635.336 | 816.179 | 1038.918 |
| T2 | 16819.6735 | 22206.62547 | 35979.18483 |
| T3 | 24 | 30 | 30 |
| T4 | 144 | 180 | 180 |
| T5 | 9.9448E-01 | 8.0434E-01 | 1.0341E+00 |
| P | 4 | 5 | 5 |
| Sr2 | 0.049724183 | 0.032173487 | 0.041362333 |
| SL2 | 0.038775155 | 0.064921168 | 0.027737078 |
| SR2 | 0.088499338 | 0.097094654 | 0.069099411 |
| m | 26.47233333 | 27.20596667 | 34.6306 |
| Sr | 0.222989 | 0.179370 | 0.203377 |
| SR | 0.297488 | 0.311600 | 0.262868 |
| r | 0.63 | 0.51 | 0.57 |
| R | 0.84 | 0.88 | 0.78 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件C：氧化镨精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 2.427 | 2.413 | 2.721 |
| 2.429 | 2.441 | 2.748 |
| 2.392 | 2.455 | 2.721 |
| 2.467 | 2.451 | 2.716 |
| 2.407 | 2.476 | 2.738 |
| 2.406 | 2.435 | 2.742 |
| 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 | 2.577 | 2.494 | 2.809 |
| 2.581 | 2.504 | 2.805 |
| 2.579 | 2.511 | 2.795 |
| 2.586 | 2.487 | 2.809 |
| 2.571 | 2.491 | 2.808 |
| 2.579 | 2.502 | 2.791 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 2.338 | 2.286 | 2.835 |
| 2.415 | 2.308 | 2.851 |
| 2.406 | 2.358 | 2.786 |
| 2.456 | 2.409 | 2.728 |
| 2.385 | 2.382 | 2.764 |
| 2.423 | 2.395 | 2.719 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 2.227 | 2.238 | 2.568 |
| 2.342 | 2.335 | 2.635 |
| 2.308 | 2.265 | 2.624 |
| 2.268 | 2.293 | 2.584 |
| 2.246 | 2.312 | 2.537 |
| 2.326 | 2.286 | 2.613 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 2.460 | 2.652 | \ |
| 2.467 | 2.664 | \ |
| 2.446 | 2.653 | \ |
| 2.438 | 2.612 | \ |
| 2.446 | 2.604 | \ |
| 2.432 | 2.643 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 2.4213 | 2.4452 | 2.7310 |
| 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 | 2.5788 | 2.4982 | 2.8028 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 2.4038 | 2.3563 | 2.7805 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 2.2862 | 2.2882 | 2.5935 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 2.4482 | 2.6380 | \ |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.026372 | 0.021151 | 0.013297 |
| 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 | 0.004916 | 0.009020 | 0.007859 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.039766 | 0.049423 | 0.054372 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.046097 | 0.034184 | 0.037324 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.013182 | 0.024306 | \ |

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2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 |
| Smax值 | 0.046097 | 0.049423 | 0.054372 |
| ∑S2 | 4.5997E-03 | 4.7308E-03 | 4.5880E-03 |
| C | 0.4620 | 0.5163 | 0.6444 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

表A.4 柯克伦检验

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 2.42767 | 2.44517 | 2.72696 |
| 均值的标准差 | 1.0476E-01 | 1.3466E-01 | 9.3899E-02 |
| 最大均值 | 2.5788 | 2.6380 | 2.8028 |
| 最小均值 | 2.2862 | 2.2882 | 2.5935 |
| Gmax | 1.443 | 1.432 | 0.808 |
| Gmin | 1.351 | 1.166 | 1.421 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 2.428 | 2.446 | 2.727 |
| T1 | 72.83 | 73.355 | 65.447 |
| T2 | 176.85552 | 179.48748 | 178.476696 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 2.2999E-02 | 2.3654E-02 | 2.2940E-02 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 0.000919947 | 0.000946153 | 0.001146992 |
| SL2 | 0.00186987 | 0.004937273 | 0.000111832 |
| SR2 | 0.002789817 | 0.005883426 | 0.001258824 |
| m | 2.427666667 | 2.445166667 | 2.726958333 |
| Sr | 0.030331 | 0.030760 | 0.033867 |
| SR | 0.052819 | 0.076703 | 0.035480 |
| r | 0.09 | 0.09 | 0.10 |
| R | 0.15 | 0.22 | 0.10 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件D：氧化钕精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 7.025 | 7.255 | 9.138 |
| 7.021 | 7.252 | 9.156 |
| 7.046 | 7.201 | 9.152 |
| 7.045 | 7.269 | 9.126 |
| 7.051 | 7.199 | 9.155 |
| 7.041 | 7.219 | 9.147 |
| 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 | 7.213 | 7.326 | 9.593 |
| 7.224 | 7.289 | 9.587 |
| 7.208 | 7.314 | 9.573 |
| 7.117 | 7.322 | 9.617 |
| 7.119 | 7.292 | 9.617 |
| 7.201 | 7.299 | 9.601 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 6.586 | 6.963 | 8.856 |
| 6.457 | 7.138 | 9.263 |
| 6.765 | 6.862 | 8.967 |
| 6.863 | 7.195 | 9.106 |
| 7.026 | 7.118 | 8.953 |
| 6.958 | 7.011 | 9.085 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 6.985 | 7.352 | 9.286 |
| 6.993 | 7.434 | 9.315 |
| 7.024 | 7.316 | 9.248 |
| 6.938 | 7.223 | 9.321 |
| 7.034 | 7.367 | 9.263 |
| 7.005 | 7.412 | 9.248 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 7.215 | 7.423 | \ |
| 7.216 | 7.413 | \ |
| 7.250 | 7.426 | \ |
| 7.258 | 7.417 | \ |
| 7.262 | 7.425 | \ |
| 7.233 | 7.417 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 7.0382 | 7.2325 | 9.1457 |
| 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 | 7.1803 | 7.3070 | 9.5980 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 6.7758 | 7.0478 | 9.0383 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 6.9965 | 7.3507 | 9.2802 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 7.2390 | 7.4202 |  |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.012238 | 0.030052 | 0.011673 |
| 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 | 0.048866 | 0.015799 | 0.017332 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.219625 | 0.124739 | 0.143421 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.034063 | 0.075466 | 0.032493 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.020746 | 0.005231 | \ |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 |
| Smax值 | 0.219625 | 0.124739 | 0.143421 |
| ∑S2 | 5.2363E-02 | 2.2435E-02 | 2.2062E-02 |
| C | 0.9212 | 0.6936 | 0.9324 |
| 离群值（Y/N） | Y | Y | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 7.04597 | 7.27163 | 9.26554 |
| 均值的标准差 | 1.8083E-01 | 1.4246E-01 | 2.4272E-01 |
| 最大均值 | 7.2390 | 7.4202 | 9.5980 |
| 最小均值 | 6.7758 | 7.0478 | 9.0383 |
| Gmax | 1.067 | 1.043 | 1.370 |
| Gmin | 1.494 | 1.571 | 0.936 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

格拉布斯检验显示，数据无异常。

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 7.046 | 7.272 | 9.266 |
| T1 | 211.379 | 218.149 | 222.373 |
| T2 | 1489.38348 | 1586.45952 | 2060.610144 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 2.6182E-01 | 1.1217E-01 | 1.1031E-01 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 0.01047266 | 0.00448698 | 0.005515475 |
| SL2 | 0.000603234 | 0.005918002 | 0.010405585 |
| SR2 | 0.011075894 | 0.010404982 | 0.01592106 |
| m | 7.045966667 | 7.271633333 | 9.265541667 |
| Sr | 0.102336 | 0.066985 | 0.074266 |
| SR | 0.105242 | 0.102005 | 0.126179 |
| r | 0.29 | 0.19 | 0.21 |
| R | 0.30 | 0.29 | 0.36 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件E：氧化钐精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.593 | 0.598 | 1.780 |
| 0.606 | 0.598 | 1.780 |
| 0.600 | 0.611 | 1.793 |
| 0.584 | 0.598 | 1.784 |
| 0.611 | 0.593 | 1.795 |
| 0.588 | 0.602 | 1.790 |
| 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 | 0.576 | 0.591 | 1.657 |
| 0.583 | 0.588 | 1.653 |
| 0.579 | 0.586 | 1.663 |
| 0.581 | 0.593 | 1.655 |
| 0.586 | 0.587 | 1.664 |
| 0.582 | 0.585 | 1.659 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.653 | 0.610 | 1.856 |
| 0.628 | 0.573 | 1.843 |
| 0.618 | 0.584 | 1.764 |
| 0.638 | 0.608 | 1.858 |
| 0.624 | 0.598 | 1.812 |
| 0.602 | 0.612 | 1.834 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.542 | 0.526 | 1.802 |
| 0.531 | 0.553 | 1.796 |
| 0.554 | 0.564 | 1.813 |
| 0.546 | 0.548 | 1.808 |
| 0.531 | 0.536 | 1.791 |
| 0.548 | 0.542 | 1.811 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.506 | 0.646 | \ |
| 0.516 | 0.633 | \ |
| 0.527 | 0.625 | \ |
| 0.542 | 0.626 | \ |
| 0.511 | 0.625 | \ |
| 0.521 | 0.626 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.5970 | 0.6000 | 1.7870 |
| 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 | 0.5812 | 0.5883 | 1.6585 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.6272 | 0.5975 | 1.8278 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.5420 | 0.5448 | 1.8035 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.5205 | 0.6302 | \ |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.010507 | 0.006099 | 0.006573 |
| 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 | 0.003430 | 0.003077 | 0.004370 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.017394 | 0.015871 | 0.035488 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.009359 | 0.013303 | 0.008735 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.012849 | 0.008329 | \ |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 | 湖南稀土金属材料研究院 |
| Smax值 | 0.017394 | 0.015871 | 0.035488 |
| ∑S2 | 6.7743E-04 | 5.4490E-04 | 1.3980E-03 |
| C | 0.4466 | 0.4623 | 0.9009 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 0.57357 | 0.59217 | 1.76921 |
| 均值的标准差 | 4.2698E-02 | 3.0777E-02 | 7.5687E-02 |
| 最大均值 | 0.6272 | 0.6302 | 1.8278 |
| 最小均值 | 0.5205 | 0.5448 | 1.6585 |
| Gmax | 1.255 | 1.235 | 0.775 |
| Gmin | 1.243 | 1.538 | 1.463 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.574 | 0.593 | 1.770 |
| T1 | 17.207 | 17.765 | 42.461 |
| T2 | 9.88428 | 10.54947 | 75.1896 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 3.3872E-03 | 2.7245E-03 | 6.9898E-03 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 0.000135487 | 0.00010898 | 0.000349492 |
| SL2 | 0.000599017 | 0.001216385 | 0.003677582 |
| SR2 | 0.000734504 | 0.001325365 | 0.004027074 |
| m | 0.573566667 | 0.592166667 | 1.769208333 |
| Sr | 0.011640 | 0.010439 | 0.018695 |
| SR | 0.027102 | 0.036406 | 0.063459 |
| r | 0.04 | 0.03 | 0.06 |
| R | 0.08 | 0.11 | 0.18 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件F：氧化铕精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.059 | 0.120 | 0.317 |
| 0.053 | 0.117 | 0.285 |
| 0.061 | 0.115 | 0.306 |
| 0.054 | 0.116 | 0.305 |
| 0.056 | 0.125 | 0.287 |
| 0.046 | 0.115 | 0.307 |
| 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 | 0.066 | 0.110 | 0.237 |
| 0.069 | 0.114 | 0.229 |
| 0.064 | 0.117 | 0.238 |
| 0.065 | 0.111 | 0.248 |
| 0.063 | 0.115 | 0.234 |
| 0.062 | 0.112 | 0.239 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.065 | 0.128 | 0.310 |
| 0.058 | 0.123 | 0.287 |
| 0.054 | 0.120 | 0.290 |
| 0.051 | 0.122 | 0.295 |
| 0.055 | 0.126 | 0.287 |
| 0.051 | 0.121 | 0.314 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.041 | 0.132 | 0.305 |
| 0.052 | 0.125 | 0.291 |
| 0.043 | 0.129 | 0.316 |
| 0.048 | 0.136 | 0.288 |
| 0.055 | 0.123 | 0.308 |
| 0.052 | 0.135 | 0.306 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.112 | 0.124 | \ |
| 0.125 | 0.121 | \ |
| 0.094 | 0.131 | \ |
| 0.102 | 0.136 | \ |
| 0.099 | 0.109 | \ |
| 0.089 | 0.126 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.0548 | 0.1180 | 0.3012 |
| 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 | 0.0648 | 0.1132 | 0.2375 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.0557 | 0.1233 | 0.2972 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.0485 | 0.1300 | 0.3023 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.1035 | 0.1245 | \ |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.005269 | 0.003899 | 0.012529 |
| 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 | 0.002483 | 0.002639 | 0.006285 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.005279 | 0.003077 | 0.011923 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.005541 | 0.005292 | 0.010708 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.013096 | 0.009268 | \ |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 国标（北京）检验认证有限公司研究 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 包头稀土研究研究 |
| Smax值 | 0.013096 | 0.009268 | 0.012529 |
| ∑S2 | 2.6400E-04 | 1.4553E-04 | 4.5330E-04 |
| C | 0.6496 | 0.5902 | 0.3463 |
| 离群值（Y/N） | Y | Y | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 0.06547 | 0.12180 | 0.28454 |
| 均值的标准差 | 2.2045E-02 | 6.4392E-03 | 3.1439E-02 |
| 最大均值 | 0.1035 | 0.1300 | 0.3023 |
| 最小均值 | 0.0485 | 0.1132 | 0.2375\* |
| Gmax | 1.725 | 1.273 | 0.566 |
| Gmin | 0.770 | 1.341 | **1.496** |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.0656 | 0.1220 | 0.2850 |
| T1 | 1.964 | 3.654 | 6.829 |
| T2 | 0.1291008 | 0.44652 | 1.9494 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 1.3200E-03 | 7.2767E-04 | 2.2665E-03 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 0.0000528 | 2.91067E-05 | 0.000113325 |
| SL2 | 1.30444E-05 | 5.60989E-05 | 0.000329166 |
| SR2 | 6.58444E-05 | 8.52056E-05 | 0.000442491 |
| m | 0.065466667 | 0.1218 | 0.284541667 |
| Sr | 0.007266 | 0.005395 | 0.010645 |
| SR | 0.008114 | 0.009231 | 0.021035 |
| r | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| R | 0.03 | 0.03 | 0.06 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件G：氧化钆精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.239 | 0.249 | 1.065 |
| 0.243 | 0.248 | 1.073 |
| 0.239 | 0.248 | 1.061 |
| 0.243 | 0.252 | 1.079 |
| 0.232 | 0.241 | 1.078 |
| 0.235 | 0.243 | 1.065 |
| 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 | 0.214 | 0.201 | 0.990 |
| 0.227 | 0.199 | 0.978 |
| 0.225 | 0.193 | 0.980 |
| 0.219 | 0.195 | 0.990 |
| 0.216 | 0.200 | 0.976 |
| 0.220 | 0.193 | 0.985 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.228 | 0.268 | 1.202 |
| 0.235 | 0.257 | 1.138 |
| 0.241 | 0.261 | 1.152 |
| 0.245 | 0.263 | 1.085 |
| 0.228 | 0.256 | 1.163 |
| 0.229 | 0.269 | 1.135 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.202 | 0.231 | 1.058 |
| 0.218 | 0.242 | 1.106 |
| 0.196 | 0.236 | 1.048 |
| 0.223 | 0.228 | 1.088 |
| 0.213 | 0.238 | 1.096 |
| 0.205 | 0.235 | 1.054 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.258 | 0.214 | \ |
| 0.247 | 0.217 | \ |
| 0.249 | 0.209 | \ |
| 0.247 | 0.210 | \ |
| 0.249 | 0.212 | \ |
| 0.247 | 0.209 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.2385 | 0.2468 | 1.0702 |
| 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 | 0.2202 | 0.1968 | 0.9832 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.2343 | 0.2623 | 1.1458 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.2095 | 0.2350 | 1.0750 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.2495 | 0.2118 | \ |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.004370 | 0.004070 | 0.007548 |
| 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 | 0.005037 | 0.003601 | 0.006080 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.007312 | 0.005428 | 0.038384 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.010252 | 0.004980 | 0.024617 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.004278 | 0.003189 | \ |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 湖南稀土金属材料研究 | 湖南稀土金属材料研究 |
| Smax值 | 0.010252 | 0.005428 | 0.038384 |
| ∑S2 | 2.2133E-04 | 9.3967E-05 | 2.1733E-03 |
| C | 0.4748 | 0.3136 | 0.6779 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 0.23040 | 0.23057 | 1.06854 |
| 均值的标准差 | 1.5712E-02 | 2.6374E-02 | 6.6601E-02 |
| 最大均值 | 0.2495 | 0.2623 | 1.1458 |
| 最小均值 | 0.2095 | 0.1968 | 0.9832 |
| Gmax | 1.216 | 1.204 | 1.161 |
| Gmin | 1.330 | 1.279 | 1.282 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.231 | 0.231 | 1.069 |
| T1 | 6.912 | 6.917 | 25.645 |
| T2 | 1.60083 | 1.60083 | 27.426264 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 1.1067E-03 | 4.6983E-04 | 1.0867E-02 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 4.42667E-05 | 1.87933E-05 | 0.000543325 |
| SL2 | 0.000338672 | 0.000246883 | 0.001215721 |
| SR2 | 0.000382939 | 0.000265676 | 0.001759046 |
| m | 0.2304 | 0.230566667 | 1.068541667 |
| Sr | 0.006653 | 0.004335 | 0.023309 |
| SR | 0.019569 | 0.016300 | 0.041941 |
| r | 0.02 | 0.02 | 0.07 |
| R | 0.06 | 0.05 | 0.12 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。

**附件H：氧化钇精密度数据统计**

**1** 各实验室实验数据

表A.1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.156 | 0.171 | 1.655 |
| 0.159 | 0.171 | 1.653 |
| 0.157 | 0.169 | 1.651 |
| 0.157 | 0.171 | 1.655 |
| 0.159 | 0.170 | 1.654 |
| 0.158 | 0.171 | 1.653 |
| 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 | 0.111 | 0.151 | 1.458 |
| 0.114 | 0.155 | 1.462 |
| 0.109 | 0.158 | 1.454 |
| 0.124 | 0.154 | 1.458 |
| 0.119 | 0.150 | 1.466 |
| 0.113 | 0.152 | 1.462 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.175 | 0.186 | 1.568 |
| 0.168 | 0.162 | 1.604 |
| 0.163 | 0.158 | 1.688 |
| 0.165 | 0.179 | 1.598 |
| 0.172 | 0.182 | 1.625 |
| 0.169 | 0.164 | 1.626 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.145 | 0.159 | 1.689 |
| 0.152 | 0.168 | 1.712 |
| 0.148 | 0.172 | 1.688 |
| 0.146 | 0.158 | 1.702 |
| 0.144 | 0.165 | 1.705 |
| 0.153 | 0.155 | 1.698 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.072 | 0.133 | \ |
| 0.073 | 0.132 | \ |
| 0.070 | 0.132 | \ |
| 0.072 | 0.131 | \ |
| 0.073 | 0.132 | \ |
| 0.070 | 0.133 | \ |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.1577 | 0.1705 | 1.6535 |
| 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 | 0.1150 | 0.1533 | 1.4600 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.1687 | 0.1718 | 1.6182 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.1480 | 0.1628 | 1.6990 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0717 | 0.1322 | \ |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 包头稀土研究研究 | 0.001211 | 0.000837 | 0.001517 |
| 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 | 0.005550 | 0.002944 | 0.004195 |
| 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司 | 0.004412 | 0.011873 | 0.040271 |
| 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 0.003742 | 0.006555 | 0.009338 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.001366 | 0.000753 | \ |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| Smax实验室 | 湖南稀土金属材料研究 | 湖南稀土金属材料研究 | 湖南稀土金属材料研究 |
| Smax值 | 0.005550 | 0.011873 | 0.040271 |
| ∑S2 | 6.7600E-05 | 1.9387E-04 | 1.7289E-03 |
| C | 0.4556 | 0.7271 | 0.9381 |
| 离群值（Y/N） | N | Y | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | Y |
| C临界 | 临界值C(0.01,4,6)=0.5894 临界值C(0.05,4,6)=0.6761  临界值C(0.01,5,6)=0.5063 临界值C(0.05,5,6)=0.5875 | | |

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| 均值的平均值 | 0.13220 | 0.15813 | 1.60767 |
| 均值的标准差 | 3.9332E-02 | 1.6279E-02 | 1.0386E-01 |
| 最大均值 | 0.1687 | 0.1718 | 1.6990 |
| 最小均值 | 0.0717 | 0.1322 | 1.4600 |
| Gmax | 0.927 | 0.842 | 0.879 |
| Gmin | 1.539 | 1.595 | 1.422 |
| C临界 | 临界值G(0.01,5)= 1.764 临界值G(0.05,5)= 1.715  临界值G(0.01,4)= 1.496 临界值G(0.05,4)= 1.481 | | |

2.3 Sr、SR、r与R的计算（删除离群数值）

表A.6 精密度计算数据

|  | 水平2 | 水平3 | 水平1 |
| --- | --- | --- | --- |
| 总平均值 | 0.133 | 0.159 | 1.608 |
| T1 | 3.966 | 4.744 | 38.584 |
| T2 | 0.53067 | 0.75843 | 62.055936 |
| T3 | 30 | 30 | 24 |
| T4 | 180 | 180 | 144 |
| T5 | 3.3800E-04 | 9.6933E-04 | 8.6443E-03 |
| P | 5 | 5 | 4 |
| Sr2 | 0.00001352 | 3.87733E-05 | 0.000432217 |
| SL2 | 0.000262947 | 0.000337099 | 0.001357149 |
| SR2 | 0.000276467 | 0.000375872 | 0.001789366 |
| m | 0.1322 | 0.158133333 | 1.607666667 |
| Sr | 0.003677 | 0.006227 | 0.020790 |
| SR | 0.016627 | 0.019387 | 0.042301 |
| r | 0.02 | 0.02 | 0.06 |
| R | 0.05 | 0.06 | 0.12 |

注：鉴于X射线荧光（XRF）光谱法具有极佳的重复性和精密度，大多数室内标准偏差非常小。因此，当实验室内数据或不同实验室间数据出现轻微偏差时，这些数据若被判定为离群值或异常值而被舍弃，将导致无法进行有效统计或出现统计异常。因此，本文在数据计算时未对这些数据进行剔除。