《铈镁合金化学分析方法 铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇和钆含量的测定

火花放电原子发射光谱法》（送审稿）编制说明

# **一、**工作简况

## （一）任务来源

在2022年第一次委员大会暨第五次稀土标准工作会议上，中国科学院长春应用化学研究所提出了稀土行业标准《铈镁合金化学分析方法 铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇和钆含量的测定 火花放电原子发射光谱法》的立项建议，项目入选2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划。《铈镁合金化学分析方法 铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇和钆含量的测定 火花放电原子发射光谱法》由全国稀土标准化技术委员会负责归口，由中国科学院长春应用化学研究所牵头起草。该项目计划编号为2023-0441T-XB，项目计划完成时间为2025年5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

本文件起草单位有：中国科学院长春应用化学研究所、钢研纳克检测技术股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、北方工业大学、国合通用测试评价认证股份公司、江西理工大学。

其中中国科学院长春应用化学研究所负责提供绘制曲线所需的标准样品和测试样品，同时负责统一样品的收集和分发、分析方法的试验研究、样品测试结果的收集和处理、以及标准文本、试验报告和编制说明的撰写。钢研纳克检测技术股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司为一验实验室，负责对试验报告中的条件试验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。北方工业大学、国合通用测试评价认证股份公司、江西理工大学为二验实验室，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。

中国科学院长春应用化学研究所有50年从事稀土冶炼、分离、分析和稀土资源综合利用的工作基础，担任过氯化镁制备、富钇-镁中间合金、稀土铝合金、稀土在铝、镁、锌、铜中应用等重大任务。2006年建立了稀土镁合金中试基地，进行100吨/年生产能力的稀土镁中间合金中试基地建设。生产各类稀土镁中间合金，供美国GM公司、一汽集团、上海交大等30多个单位使用，各单位反馈效果良好。近年来主持和参加了铈镁合金、钇镁合金、钐镁合金、钇镁合金、钕镁合金等多项标准的制定, 在制定了稀土产品标准方面， 积累了丰富的经验。稀土资源利用国家重点实验室是CMA认证单位，拥有多种成分检测仪器包括：火花放电原子发射光谱仪、碳硫红外分析仪、微量氧氮氢分析仪、原子吸收光谱仪、等离子体质谱仪、电感耦合等离子体发射光谱分析仪等。现有检测技术及质量管理人员25人，正高级职称2人；副高级职称20人，博士学历占60%，硕士学历占28%；技术人员多年从事科研检测工作，拥有丰富的检测经验。

钢研纳克检测技术股份有限公司是国内金属材料检测领域业务门类齐全的测试研究机构之一。公司拥有“国家钢铁材料测试中心”、“国家钢铁产品质量检验检测中心”、“国家冶金工业钢材无损检测中心”、“国家先进钢铁材料产业计量测试中心”四个国家级检测中心和“国家新材料测试评价平台——钢铁行业中心”、“金属新材料检测与表征装备国家地方联合工程试验室”、“工业（特殊钢）产品质量控制和技术评价试验室”、“国家新材料测试评价平台(苏州区域中心)”四个国家级科技创新平台。公司还拥有“青岛海水大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站”及“格尔木盐湖水环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站”两个国家级科学观测研究站。公司的技术力量雄厚，国际互认度高。公司拥有NADCAP、中国商飞、中国商发、中国航发、Rolls-Royce、Honeywell、Ford等众多资质认证。公司牵头制修订9项国际标准、参与制修订国际标准20余项、制定220余项国家及行业标准。

虔东稀土集团股份有限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，虔东集团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。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。

国合通用测试评价认证股份公司（国合通测）隶属于有研科技集团，是国家新材料测试评价平台-主中心承建单位 ，为中国新材料测试评价联盟秘书处挂靠单位。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心与国家有色金属质量监督检验中心。公司在标准起草方面有着非常丰富的经验，累计起草国际标准5项、国家标准 174 项，行业标准 207 项；研制国家有证标准样品/物质162个。公司具有优秀的创新能力，曾荣获国家科技进步奖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；在国内外科技期刊上发表论文1200余篇，撰写论著22部；共取得国家专利170余项。

北方工业大学前身是创办于1946年的国立北平高级工业职业学校。后历经北京工业钢铁学校、北京冶金专科学校、石景山冶金学院、北京钢铁学校、北京冶金机电学院等发展阶段，1985年更名为北方工业大学；先后隶属于中央重工业部、冶金工业部、中国有色金属工业总公司，1998年9月起以北京市管理为主。北方工业大学智能检测技术创新中心于2019年成立，主要科研领域为智能检测技术和精密检测仪器的研究。中心坚持以国家需求为导向，贯彻落实创新发展战略，以创新性的质谱、光谱技术为依托，结合自动控制学科优势，重点发展电感耦合等离子体质谱仪、气相色谱质谱联用仪、辉光质谱仪、激光诱导荧光光谱仪等高端科学仪器技术，打破国外技术垄断。

江西理工大学分析测试中心是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，自2003年成立以来， 已拥有总价值约6,000万元的先进大中型分析测试仪器，总面积约2000平方米，在成分与结构分析方面的仪器设备已基本配套， 并于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。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。特别是超高纯稀土元素的检测，是中心在稀土检测领域首次完成不需分离，直接测定。为稀土光学玻璃、荧光粉等新材料的开发研究，提供了支持。

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 |
| 孙伟、邱鑫 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 史玉涛、温斌、江媛 | 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。 |
| 于磊、陈吉文、刘和连、吴伟明、段太成、杨复光 | 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

铈镁合金主要用于含铈镁合金的熔炼制备。向镁合金中添加稀土元素铈，在提高合金延伸率的同时，可以提高合金的耐腐蚀性能和抗蠕变性能。现有变形镁合金国家标准（GB/T 5153-2016）中含铈的合金牌号有六种；铸造镁合金（GBT19078-2016）中含有稀土铈的合金牌号有一种。目前制定的稀土镁合金成分检测标准主要采用电感耦合等离子体发射光谱法或其他化学分析方法。火花放电原子发射光谱分析方法是有色、冶金等行业中普遍使用的快捷检测方法，具有分析速度快、准确度高、波长范围大、线性范围宽、可做高含量分析等优点，而在稀土镁中间合金领域尚无相关检测标准。

本文件将火花放电原子发射光谱技术应用于铈镁合金成分分析，实现铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇、钆10 种元素的同时测定，相比化学法和电感耦合等离子体发射光谱法，可大大缩短检测时间，提高生产厂家的铈镁合金成分检测效率，缩短工艺周期，提高现有铈镁合金的产品质量，有利于含铈镁合金市场的开发与应用，也为其它稀土镁合金火花放电原子发射光谱分析方法的制定提供参考依据。

2、 项目的可行性简述

近些年，火花放电原子发射光谱仪快速发展，全谱技术打破对检测基体和检测元素的限制，可以方便使用者选择各种特征谱线，计算谱线干扰。随着仪器与人工智能等技术深入融合，专业操作的难度进一步降低，火花放电原子发射光谱法的使用效率和应用范围将迎来质的飞跃。铈镁合金是镁合金中最常用的原材料之一，相对于金属铈具有性质稳定，易于存放，不易氧化等优点。铈在镁合金中分布均匀，高温塑性好，可热挤压变形，适合加工成固体样块，适合采用火花放电原子发射光谱法进行分析检测。

（四）主要工作过程

## 1、预研阶段

中国科学院长春应用化学研究所在日常对铈镁合金检测数据和生产使用经验的基础上，针对不同铈镁合金的产品特点，总结制样方法、铈谱线干扰、样品均匀性等影响因素，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2023年6月，在贵州省贵阳市召开了第四次稀土标准制修订工作会，来自国内20家稀土生产企业、科研院所共40余名代表参加了会议。会议落实了包括本项目在内的6项稀土行业标准计划。会议确定负责起草单位为中国科学院长春应用化学研究所，钢研纳克检测技术股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、北方工业大学、国合通用测试评价认证股份公司、江西理工大学等单位参与起草。会议确定了项目的时间进度安排。

## 3、起草阶段

任务落实后，中国科学院长春应用化学研究所立即成立了标准制定工作小组，认真查阅了GB/T 39125-2020《铈镁合金》、GB/T 13748.21-2009《镁及镁合金化学分析方法 第21部分：光电直读原子发射光谱分析方法测定元素含量》、GB/T 14203-2016《火花放电原子发射光谱分析法通则》、YS/T 1036-2015《镁稀土合金光电直读发射光谱分析方法》、GB/T 4103.16-2009《铅及铅合金化学分析方法　第16部分：铜、银、铋、砷、锑、锡、锌量的测定 光电直读发射光谱法》等分析方法标准。

于2023年8月份制定试验方案，2023年9月至11月准备第一批试验试样，送至虔东稀土集团股份有限公司进行分析检测，经分析讨论后对试样制备工艺进行改进。2024年1月至5月准备第二批试验试样，6月底完成方法研究报告，7月份将30个统一试样及研究报告发给各验证单位，8月份收集、整理验证报告，分析、统计验证数据。

## 4、预审阶段

全国稀土标准化技术委员会于2024年9月，召开了2024年第六次稀土标准工作会议，组织专家评审了《铈镁合金化学分析方法 铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇和钆含量的测定 火花放电原子发射光谱法》的编制说明、研究报告、预审稿等材料，并提出改进的意见建议。

会后，项目组依据专家意见建议，补充了铈镁合金加工和取样方法的说明，增加了对实际产品样品测试，参考最新制定的《镨钕金属化学分析方法 碳、铁、钼、铝、硅和镨含量的测定 火花放电原子发射光谱法》修改完善了预审稿，并形成征求意见稿。

# **二、**标准编制原则、主要内容及其确定依据

（一）编制原则

本标准在起草过程中遵循以下原则：

1.适用性

本标准依据《铈镁合金（GBT 39125-2020）》产品标准要求，并结合铈镁合金生产、测试等实际情况，确定测定元素和测定范围，能够满足生产使用需求。标准的技术内容符合我国当前的检测实际，对生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

2.先进性

火花放电原子发射光谱法具有检测速度快、线性范围宽、灵敏度高等优点，直接对固体样品进行测试，可同时分析多个元素，是有色、冶金等行业中广泛使用的检测方法。本次制定的铈镁合金中铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇、钆等元素的测定方法，在稀土镁中间合金产品中是首次制定，具有创新性和引领性。

3.规范性

本标准是按照 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。

（二）主要内容及其确定依据

1、标准范围的确定

根据GB/T 39125-2020《铈镁合金》和有关国家标准、行业标准确定铈镁合金常见分析元素，根据杂质元素检测的实际情况，本方法可以分析铈镁合金中铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇、钆等10种元素。

根据试验及反馈意见，分析元素范围调整见表2。

表2 分析元素范围（质量百分比）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定元素 | 标准中测定范围 % | 本方法测定范围 % |
| 铝/Al | 0.02～0.05 | 0.01～0.3 |
| 铜/Cu | 0.005～0.01 | 0.003～0.07 |
| 铁/Fe | 0.05～0.15 | 0.007～0.7 |
| 镍/Ni | 0.005～0.01 | 0.0045～0.06 |
| 锌/Zn | - | 0.004～0.18 |
| 镧/La | - | 0.01～0.17 |
| 镨/Pr | - | 0.01～0.13 |
| 钕/Nd | - | 0.01～0.17 |
| 钇/Y | - | 0.01～0.07 |
| 钆/Gd | - | 0.01～0.20 |

2、仪器设备及分析条件

本文件使用的火花放电原子发射光谱仪需能满足测定任务所要求的波长范围、稳定性、灵敏度和精度。分析条件的选择取决于相应仪器型号。分析铈镁合金中各元素含量时，可使用不同的分析谱线。

推荐仪器的工作参数：

吹扫时间：1s～10s；

预燃时间和频率：5s～7s，300Hz～500Hz；

燃烧时间和频率：3s～10s，300Hz～500Hz。

3、分析线的选择

分析线和内标线应根据测试元素种类和分析范围，选定受其它谱线影响小、强度高、灵敏度适当的谱线，见表3。

表3 元素分析线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 分析线 /nm |
| 铝/Al | 139.62、396.1 |
| 铜/Cu | 132.47、327.4、324.7 |
| 铁/Fe | 123.82、259.9、238.2 |
| 镍/Ni | 135.24、231.6、231.6 |
| 锌/Zn | 221.38、213.8 |
| 镧/La | 141.23、408.6 |
| 镨/Pr | 142.25、410.1 |
| 钕/Nd | 141.09、410.9 |
| 钇/Y | 136.11、332.7、224.3 |
| 钆/Gd | 342.2、335.0 |
| 铈/Ce | 141.38、413.7 |
| 内标线（Mg）：118.28、291.5 | |

# **三、**主要试验和验证情况分析

（1）方法原理

在氩气气氛中，将试样与钨极组成的电极对在高压电源的作用下火花放电。火花放电发射出待测元素的特征谱线，经色散系统分光后，对内标线和分析线的强度进行测量，根据分析线的相对强度在工作曲线上得到待测元素的成分含量。

## （2）样品均匀性试验

样品均匀性决定试验方法的精密度，制样方法是重要影响因素。铈镁合金宜采用圆形模具浇铸分析试样，测试表面可用车床或铣床加工，不同于稀土金属加工时易燃烧，铈镁合金的Ce含量在25%以下时，铈镁合金加工不易燃。当Ce含量在25~30%时，铈镁合金仍可机械加工，但须防止因氧化皮摩擦打火引燃镁屑。

铈镁合金易于激发，对表面粗糙度不敏感。可用水和砂纸处理表面，最后用酒精清洗并吹干。铈镁合金铸态样品中Fe、Al等元素容易产生偏析，为保证测试的重复性和可靠性，建议在样品的中间圆环处取均匀点测试，如图1所示。

图1 圆形铸态样块的测试方法

将收集和自制的实验样品用火花放电原子发射光谱仪连续激发至少8次，先通过格拉布斯检验法剔除测试结果中的离群值，再通过RSD值判断样品均匀性是否合格，经检查所有样品均达到测试要求（见表4），可用于工作曲线的绘制和精密度实验。

表4 样品均匀性测试结果 （RSD %）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | Al | Fe | Ni | Zn | Cu | La | Pr | Y | Nd | Ce | Mg |
| C1 | 2.37% | 1.62% | 1.58% | 2.37% | 1.60% | 0.63% | 1.36% | 0.07% | 0.86% | 0.57% | 0.81% |
| C2 | 2.22% | 1.57% | 2.07% | 1.50% | 5.57% | 1.30% | 1.17% | 1.07% | 1.17% | 1.17% | 0.64% |
| C3 | 1.69% | 1.80% | 6.31% | 2.64% | 1.14% | 1.85% | 1.20% | 1.76% | 1.56% | 1.64% | 1.73% |
| C4 | 1.58% | 2.23% | 2.62% | 3.07% | 1.59% | 1.05% | 1.14% | 1.16% | 0.97% | 0.76% | 1.66% |
| C5 | 1.81% | 2.29% | 0.69% | 5.43% | 1.60% | 1.62% | 1.85% | 1.56% | 1.71% | 1.00% | 1.93% |
| C6 | 1.68% | 2.66% | 5.72% | 7.98% | 1.95% | 1.51% | 2.69% | 1.50% | 1.51% | 1.00% | 0.97% |
| C7 | 2.79% | 5.98% | 1.93% | 5.87% | 2.45% | 2.37% | 3.70% | 2.54% | 2.47% | 0.93% | 0.90% |
| F1 | 0.17% | 1.98% | 1.12% | 3.76% | 1.93% | 2.18% | 2.07% | 1.87% | 1.97% | 1.66% | 1.59% |
| F2 | 1.39% | 3.24% | 0.97% | 1.15% | 0.84% | 1.24% | 1.33% | 1.29% | 1.26% | 0.27% | 1.07% |
| F3 | 1.09% | 1.81% | 1.45% | 3.00% | 1.49% | 1.07% | 1.29% | 1.60% | 0.97% | 1.35% | 1.54% |
| F4 | 1.02% | 1.45% | 0.94% | 4.62% | 0.87% | 1.44% | 0.22% | 1.71% | 0.34% | 1.14% | 1.16% |
| F5 | 0.82% | 1.47% | 0.72% | 2.95% | 0.73% | 0.40% | 0.53% | 2.83% | 0.40% | 0.38% | 1.18% |
| F6 | 0.89% | 3.47% | 1.43% | 1.70% | 1.05% | 1.01% | 0.96% | 1.80% | 1.03% | 0.73% | 0.59% |
| F7 | 0.70% | 2.36% | 1.15% | 2.93% | 1.07% | 1.36% | 1.36% | 2.47% | 1.30% | 1.16% | 1.37% |
| W1 | 0.92% | 4.57% | 0.45% | 3.89% | 0.75% | 1.47% | 0.78% | 1.40% | 1.36% | 1.31% | 0.74% |
| W2 | 1.28% | 2.88% | 1.22% | 5.45% | 0.68% | 1.22% | 1.20% | 1.25% | 1.10% | 1.06% | 1.52% |
| W3 | 3.10% | 2.94% | 1.70% | 5.13% | 2.98% | 1.53% | 1.90% | 1.73% | 1.40% | 1.21% | 0.74% |
| W4 | 1.12% | 4.13% | 0.72% | 2.05% | 0.65% | 1.32% | 1.01% | 1.69% | 1.17% | 1.10% | 0.61% |
| W5 | 1.95% | 2.57% | 1.44% | 1.80% | 2.74% | 1.19% | 1.37% | 2.86% | 1.10% | 0.99% | 0.67% |
| W6 | 1.19% | 8.55% | 0.79% | 1.97% | 1.03% | 0.75% | 0.65% | 5.18% | 0.69% | 0.70% | 0.84% |
| H1 | 1.49% | 4.54% | 3.03% | 3.92% | 1.74% | 1.40% | 1.16% | 1.39% | 1.25% | 1.25% | 1.59% |
| H2 | 2.30% | 1.86% | 1.99% | 4.47% | 2.54% | 2.27% | 1.22% | 2.91% | 2.05% | 1.92% | 1.36% |
| H3 | 1.15% | 2.72% | 1.05% | 2.33% | 1.15% | 0.82% | 0.70% | 0.67% | 0.82% | 0.72% | 1.01% |
| H4 | 1.29% | 1.47% | 1.14% | 4.09% | 1.03% | 0.90% | 0.91% | 2.31% | 0.89% | 0.49% | 1.43% |
| H5 | 1.56% | 1.23% | 1.13% | 3.05% | 1.33% | 0.93% | 1.06% | 3.48% | 1.11% | 0.82% | 0.73% |
| G1 | 1.22% | 8.52% | 1.49% | 5.69% | 2.02% | 0.67% | 0.35% | 0.84% | 0.75% | 0.51% | 1.02% |
| G2 | 0.96% | 1.91% | 0.83% | 3.30% | 2.00% | 0.97% | 0.45% | 1.64% | 0.81% | 0.75% | 1.12% |
| G3 | 1.54% | 0.88% | 1.27% | 2.50% | 1.45% | 1.13% | 0.52% | 0.78% | 1.10% | 0.90% | 0.63% |
| G4 | 1.31% | 1.03% | 1.20% | 5.37% | 1.47% | 1.07% | 1.12% | 2.06% | 1.04% | 0.91% | 0.88% |
| G5 | 2.50% | 1.93% | 0.73% | 4.09% | 1.92% | 0.44% | 0.78% | 2.14% | 0.47% | 0.20% | 1.01% |

## （3）消除铈谱线干扰

在铈镁合金中铈元素含量范围在20 %~30 %，由于铈含量较高，不可避免对其它谱线产生干扰。因为不同设备的分析谱线和激发条件不同，干扰系数也不一致，为此制备一套铈含量分别为4.76%、9.36%、13.79%、18.11%、22.33%、26.45%、30.49%的控样，用于计算不同设备上的干扰系数，计算方法如公式1所示，干扰系数如表5所示。

I被测元素/IMg = k干扰\*（ICe/IMg）............................(1)

式中

I被测元素：被测元素谱线强度；

IMg ：基体谱线强度；

k干扰：干扰系数；

ICe：铈谱线强度。

表5 铈元素对其它谱线的干扰系数示例

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 受干扰元素 | 受干扰谱线/nm | 干扰系数k干扰 |
| Al | 396.1 | 0.0607 |
| Cu | 324.7 | 0.0049 |
| Fe | 238.2 | 0.0034 |
| Ni | 231.6 | 0.0038 |
| Zn | 213.8 | 0.0003 |
| La | 408.6 | 0.0351 |
| Pr | 410.0 | 0.0156 |
| Nd | 410.9 | 0.0375 |
| Gd | 342.2 | 0.0665 |
| Y | 224.3 | 0.0024 |

## （4）样品定值

收集和自制的实验用样品38块，先后送至长春应用化学研究所光谱中心和江西理工大学，采用ICP-OES或ICP-MS方法定值。含量较低的元素主要采用ICP-MS方法，含量较高的元素成分采用ICP-OES方法。

## （5）工作曲线绘制

在选定的分析条件下，对24个控制样品分别激发至少8次，取其平均强度值。用以各元素分析线强度与内标线强度比值为纵坐标，以各元素的定值含量为横坐标，绘制各元素的工作曲线，并根据铈元素对其它谱线的干扰系数做干扰矫正，计算方法如公式2所示。

I强度比 =I被测元素/IMg - k干扰\*（ICe/IMg）............................(2)

式中：

I被测元素：被测元素谱线强度；

IMg ：基体谱线强度；

k干扰：干扰系数；

ICe：铈谱线强度；

I强度比：用于绘制工作曲线的强度比值。

## （6）检测下限试验

采用99.99%高纯镁、99.995%高纯铈和微量杂质元素混合熔炼制备试样，计算各元素标准偏差，分别以10倍标准偏差作为检测下限，综合考虑到仪器的差异，确定各元素的检测下限如表6所示。

表6 各单位的检测下限 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Al | Cu | Fe | Gd | La | Nd | Ni | Pr | Y | Zn |
| 单位1 | 0.0097 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0074 | 0.0029 | 0.0051 | 0.0023 | 0.0026 | 0.0023 | 0.0019 |
| 单位2 | 0.0039 | 0.0024 | 0.0040 | 0.0042 | 0.0048 | 0.0036 | 0.0018 | 0.0084 | 0.0022 | 0.0017 |
| 单位3 | 0.0083 | 0.0006 | 0.0056 | 0.0047 | 0.0035 | 0.0052 | 0.0034 | 0.0044 | 0.0020 | 0.0019 |
| 单位4 | 0.0026 | 0.0019 | 0.0014 | - | 0.0060 | 0.0042 | 0.0045 | 0.0063 | 0.0018 | 0.0029 |
| 单位5 | 0.0100 | 0.0024 | 0.0072 | 0.0061 | 0.0036 | 0.0050 | 0.0032 | 0.0043 | 0.0022 | 0.0040 |
| Max | 0.0100 | 0.0024 | 0.0072 | 0.0074 | 0.0060 | 0.0052 | 0.0045 | 0.0084 | 0.0023 | 0.0040 |

## （7）精密度实验

本方法的精密度试验是由5个实验室，按照拟定的分析方法分别对10种元素、多个水平进行测定；每个实验室对每个元素的各水平至少进行8次测定。各实验室的测定结果按照GB/T 6379.2进行统计分析，重复性(r)为2.8倍重复性标准偏差；再现性(R)为2.8倍再现性标准偏差。精密度数据分别见附件A至附件J，通过计算得到重复性限、再现性限及相应精密度计算公式。

## （8）方法对照试验

本方法结果与ICP方法结果列于表7中，大部分结果符合较好，个别结果相差较大，主要是产品样品中元素分布不均匀造成的，要得到更准确的结果，需要提高实际生产中产品的稳定性和均匀性。

表7 与其它方法结果比较 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 元素 | 测量值 % | 标准值 % | 样品 | 元素 | 测量值 % | 标准值 % |
| H1 | Al | 0.0269 | 0.0255 | H4 | Al | 0.1935 | 0.1985 |
| Cu | 0.0042 | 0.0045 | Cu | 0.0336 | 0.0355 |
| Fe | 0.0078 | 0.0080 | Fe | 0.0321 | 0.0342 |
| Gd | 0.0087 | 0.0076 | Gd | 0.0451 | 0.0459 |
| La | 0.0100 | 0.0109 | La | 0.0917 | 0.0953 |
| Nd | 0.0119 | 0.0106 | Nd | 0.0943 | 0.0920 |
| Ni | 0.0035 | 0.0036 | Ni | 0.0319 | 0.0318 |
| Pr | 0.0093 | 0.0086 | Pr | 0.0690 | 0.0694 |
| Y | 0.0013 | 0.0011 | Y | 0.0048 | 0.0043 |
| Zn | 0.0122 | 0.0111 | Zn | 0.0898 | 0.0921 |
| F2 | Al | 0.0331 | 0.0313 | G1 | Gd | 0.0084 | 0.0075 |
| Cu | 0.0050 | 0.0051 | Y | 0.0039 | 0.0037 |
| Fe | 0.0088 | 0.0089 | G2 | Gd | 0.0278 | 0.0247 |
| Gd | 0.0108 | 0.0096 | Y | 0.0108 | 0.0113 |
| La | 0.0136 | 0.0139 | G3 | Gd | 0.0395 | 0.0425 |
| Nd | 0.0151 | 0.0133 | Y | 0.0138 | 0.0148 |
| Ni | 0.0048 | 0.0046 | G4 | Gd | 0.1047 | 0.1056 |
| Pr | 0.0116 | 0.0109 | Y | 0.0506 | 0.0512 |
| Y | 0.0013 | 0.0011 | G5 | Gd | 0.1646 | 0.1738 |
| Zn | 0.0147 | 0.0136 | Y | 0.0703 | 0.0737 |
| H3 | Al | 0.1168 | 0.1208 | B20-A | Al | 0.0194 | 0.0180 |
| Cu | 0.0205 | 0.0205 | Fe | 0.0136 | 0.0130 |
| Fe | 0.0235 | 0.0226 | La | 0.0199 | 0.0178 |
| Gd | 0.0280 | 0.0286 | Zn | 0.0043 | 0.0039 |
| La | 0.0583 | 0.0604 | B25-A | Al | 0.0220 | 0.0198 |
| Nd | 0.0532 | 0.0574 | Fe | 0.0328 | 0.0342 |
| Ni | 0.0190 | 0.0201 | La | 0.0299 | 0.0275 |
| Pr | 0.0458 | 0.0458 | Zn | 0.0062 | 0.0066 |
| Y | 0.0013 | 0.0011 | C25-A | Al | 0.0066 | 0.0059 |
| Zn | 0.0525 | 0.0531 | Fe | 0.1133 | 0.1250 |
| H5 | Al | 0.2611 | 0.2731 | Gd | 0.0142 | 0.0128 |
| Cu | 0.0491 | 0.0511 | Zn | 0.0023 | 0.0021 |
| Fe | 0.0386 | 0.0393 | C30-A | Al | 0.0293 | 0.0268 |
| Gd | 0.0612 | 0.0629 | Fe | 0.6707 | 0.7310 |
| La | 0.1298 | 0.1314 | Gd | 0.0456 | 0.0506 |
| Nd | 0.1225 | 0.1300 | Zn | 0.0030 | 0.0026 |
| Ni | 0.0428 | 0.0448 |  |  |  |  |
| Pr | 0.0931 | 0.0991 |  |  |  |  |
| Y | 0.0094 | 0.0089 |  |  |  |  |
| Zn | 0.1342 | 0.1375 |  |  |  |  |

## （9）结论

通过试验表明，火花放电原子发射光谱法能够满足铈镁合金中铝、铜、铁、镍、锌、镧、镨、钕、钇和钆量在测定范围内的测定，该方法操作简便快捷、结果准确，可满足生产科研需要。铈镁合金化学分析方法-火花放电原子发射光谱法可作为推荐性分析标准。

# 四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

经检索，未发现有铈镁合金及稀土镁合金相关的火花放电原子发射光谱法国际标准。

# 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

本标准属于铈镁合金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行业标准。

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。

### 附件A 铝元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表A.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平均值 | 水平8 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平9 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0066 | 0.0194 | 0.0220 | 0.0269 | 0.0293 | 0.0331 | 0.1168 | 0.1935 | 0.2611 |
| 单位2 | 0.0058 | 0.0168 | 0.0177 | 0.0270 | 0.0265 | 0.0333 | 0.1232 | 0.1903 | 0.2732 |
| 单位3 | 0.0068 | 0.0193 | 0.0208 | 0.0268 | 0.0289 | 0.0334 | 0.1218 | 0.1989 | 0.2625 |
| 单位4 | 0.0064 | 0.0193 | 0.0188 | 0.0254 | 0.0257 | 0.0320 | 0.1217 | 0.1945 | 0.2735 |
| 单位5 | 0.0068 | 0.0168 | 0.0222 | 0.0276 | 0.0258 | 0.0336 | 0.1223 | 0.1903 | 0.2774 |

表A.2 各单元的标准差 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准差 | 水平8 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平9 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0004 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0026 | 0.0041 | 0.0066 |
| 单位2 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0036 |
| 单位3 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0014 | 0.0012 | 0.0028 | 0.0052 | 0.0043 |
| 单位4 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0014 | 0.0024 | 0.0034 |
| 单位5 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0009 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0055 | 0.0049 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.3。

表A.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平8 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平9 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0004 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0026 | 0.0041 | 0.0066 |
| 单位2 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0036 |
| 单位3 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0014 | 0.0012 | 0.0028 | 0.0052 | 0.0043 |
| 单位4 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0014 | 0.0024 | 0.0034 |
| 单位5 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0009 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0055 | 0.0049 |
| Smax | 0.0005 | 0.0010 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0014 | 0.0019 | 0.0028 | 0.0055 | 0.0066 |
| Smax^2 | 2.24E-07 | 1.03E-06 | 1.18E-06 | 1.00E-06 | 1.88E-06 | 3.47E-06 | 8.08E-06 | 3.04E-05 | 4.38E-05 |
| ΣS^2 | 8.92E-07 | 3.19E-06 | 3.10E-06 | 2.85E-06 | 5.20E-06 | 6.60E-06 | 2.31E-05 | 8.31E-05 | 1.10E-04 |
| C | 0.2507 | 0.3234 | 0.3815 | 0.3503 | 0.3614 | 0.5259 | 0.3494 | 0.3665 | 0.3971 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | | | | | |

2.2格拉布斯检验

表A.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平8 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平9 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0065 | 0.0183 | 0.0203 | 0.0267 | 0.0273 | 0.0331 | 0.1212 | 0.1935 | 0.2695 |
| 均值的标准差 | 0.0004 | 0.0014 | 0.0020 | 0.0008 | 0.0017 | 0.0006 | 0.0025 | 0.0036 | 0.0073 |
| 最大均值 | 0.006755898 | 0.0194 | 0.0222 | 0.0276 | 0.0293 | 0.0336 | 0.1232 | 0.1989 | 0.2774 |
| 最小均值 | 0.005826278 | 0.0168 | 0.0177 | 0.0254 | 0.0257 | 0.0320 | 0.1168 | 0.1903 | 0.2611 |
| Gmax | 0.7391 | 0.7859 | 0.9528 | 1.0742 | 1.1914 | 0.7925 | 0.8179 | 1.5162 | 1.0802 |
| Gmin | 1.6394 | 1.1135 | 1.2960 | 1.6462 | 0.8765 | 1.7255 | 1.7351 | 0.9028 | 1.1621 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | | | | | |

2.3铝元素Sr、SR、r与 R 的计算

表A.5 铝元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 | 水平9 |
| 总平均值 | 0.0065 | 0.0183 | 0.0203 | 0.0267 | 0.0273 | 0.0331 | 0.1212 | 0.1935 | 0.2695 |
| T1 | 0.2587 | 0.7334 | 0.8117 | 1.0682 | 1.0909 | 1.3224 | 4.8462 | 7.7399 | 10.7816 |
| T2 | 0.0017 | 0.0135 | 0.0166 | 0.0285 | 0.0298 | 0.0437 | 0.5874 | 1.4981 | 2.9078 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 6.243-06 | 2.230E-05 | 2.167E-05 | 1.997E-05 | 3.639E-05 | 4.618E-05 | 0.0001617 | 0.0005813 | 0.0007727 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 1.784E-07 | 6.37299E-07 | 6.19281E-07 | 5.70836E-07 | 1.03986E-06 | 1.31956E-06 | 4.62227E-06 | 1.66112E-05 | 2.20791E-05 |
| SL^2 | 1.30E-07 | 1.87E-06 | 3.80E-06 | 5.86E-07 | 2.90E-06 | 2.37E-07 | 5.76E-06 | 1.06E-05 | 5.05E-05 |
| SR^2 | 3.09E-07 | 2.50E-06 | 4.42E-06 | 1.16E-06 | 3.94E-06 | 1.56E-06 | 1.04E-05 | 2.73E-05 | 7.26E-05 |
| Sr | 0.0004 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0010 | 0.0011 | 0.0021 | 0.0041 | 0.0047 |
| SR | 0.0006 | 0.0016 | 0.0021 | 0.0011 | 0.0020 | 0.0012 | 0.0032 | 0.0052 | 0.0085 |
| r | 0.0012 | 0.0022 | 0.0022 | 0.0021 | 0.0029 | 0.0032 | 0.0060 | 0.0114 | 0.0132 |
| R | 0.0016 | 0.0044 | 0.0059 | 0.0030 | 0.0056 | 0.0035 | 0.0090 | 0.0146 | 0.0239 |

精密度计算公式：

r=0.0012+0.0463m 相关系数r=0.9901

R=0.0021+0.0735m 相关系数r=0.9718

### 附件B 铜元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表B.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0042 | 0.0050 | 0.0205 | 0.0336 | 0.0491 |
| 单位2 | 0.0041 | 0.0054 | 0.0196 | 0.0331 | 0.0498 |
| 单位3 | 0.0042 | 0.0052 | 0.0202 | 0.0344 | 0.0497 |
| 单位4 | 0.0040 | 0.0052 | 0.0209 | 0.0346 | 0.0511 |
| 单位5 | 0.0045 | 0.0053 | 0.0203 | 0.0340 | 0.0515 |

表B.2 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 |
| 单位1 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0015 | 0.0014 |
| 单位2 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0013 | 0.0013 |
| 单位3 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0006 | 0.0013 |
| 单位4 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0006 |
| 单位5 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0013 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表B.3。

表B.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0002 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0015 | 0.0014 |
| Smax^2 | 5.71E-08 | 1.15E-07 | 1.09E-06 | 2.29E-06 | 1.88E-06 |
| ΣS^2 | 2.04E-07 | 3.54E-07 | 2.62E-06 | 4.86E-06 | 7.34E-06 |
| C | 0.2798 | 0.3237 | 0.4170 | 0.4707 | 0.2555 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | |

2.2格拉布斯检验

表B.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0042 | 0.0052 | 0.0203 | 0.0340 | 0.0502 |
| 均值的标准差 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0011 |
| 最大均值 | 0.004531816 | 0.0054 | 0.0209 | 0.0346 | 0.0515 |
| 最小均值 | 0.004049841 | 0.0050 | 0.0196 | 0.0331 | 0.0491 |
| Gmax | 1.6956 | 1.4480 | 1.2291 | 1.0748 | 1.2334 |
| Gmin | 0.7957 | 1.1975 | 1.4807 | 1.4114 | 1.1357 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | |

2.3铜元素Sr、SR、r与 R 的计算

表B.5 铜元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0042 | 0.0052 | 0.0203 | 0.0340 | 0.0502 |
| T1 | 0.1682 | 0.2085 | 0.8124 | 1.3582 | 2.0099 |
| T2 | 0.0007 | 0.0011 | 0.0165 | 0.0461 | 0.1010 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 1.42803E-06 | 2.48011E-06 | 1.83237E-05 | 3.40421E-05 | 5.14104E-05 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 4.08009E-08 | 7.08603E-08 | 5.23536E-07 | 9.7263E-07 | 1.46887E-06 |
| SL^2 | 3.23E-08 | 1.24E-08 | 1.49E-07 | 2.87E-07 | 9.21E-07 |
| SR^2 | 7.31E-08 | 8.33E-08 | 6.73E-07 | 1.26E-06 | 2.39E-06 |
| Sr | 0.0002 | 0.0003 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0012 |
| SR | 0.0003 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0011 | 0.0015 |
| r | 0.0006 | 0.0007 | 0.0020 | 0.0028 | 0.0034 |
| R | 0.0008 | 0.0008 | 0.0023 | 0.0031 | 0.0043 |

精密度计算公式：

lgr=-1.5109+0.7173lgm 相关系数r=0.9984

lgR=-1.4689+0.6976lgm 相关系数r=0.9972

### 附件C 铁元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表C.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平3 | 水平4 | 水平7 | 水平5 | 水平8 | 水平9 |
| 单位1 | 0.0078 | 0.0088 | 0.0136 | 0.0235 | 0.0321 | 0.0328 | 0.0386 | 0.1133 | 0.6707 |
| 单位2 | 0.0076 | 0.0093 | 0.0117 | 0.0218 | 0.0322 | 0.0307 | 0.0389 | 0.1206 | 0.7404 |
| 单位3 | 0.0077 | 0.0096 | 0.0141 | 0.0216 | 0.0327 | 0.0336 | 0.0390 | 0.1163 | 0.6725 |
| 单位4 | 0.0080 | 0.0085 | 0.0141 | 0.0237 | 0.0329 | 0.0317 | 0.0413 | 0.1311 | 0.7088 |
| 单位5 | 0.0086 | 0.0097 | 0.0142 | 0.0218 | 0.0352 | 0.0310 | 0.0383 | 0.1340 | 0.7714 |

表C.2 各单元的标准差 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平3 | 水平4 | 水平7 | 水平5 | 水平8 | 水平9 |
| 单位1 | 0.0002 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0010 | 0.0032 | 0.0156 |
| 单位2 | 0.0004 | 0.0007 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0009 | 0.0006 | 0.0027 | 0.0199 |
| 单位3 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0020 | 0.0152 |
| 单位4 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0006 | 0.0034 | 0.0264 |
| 单位5 | 0.0007 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0012 | 0.0005 | 0.0033 | 0.0281 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表C.3。

表C.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平3 | 水平4 | 水平7 | 水平5 | 水平8 | 水平9 |
| Smax | 0.0007 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0010 | 0.0034 | 0.0281 |
| Smax^2 | 5.23E-07 | 4.51E-07 | 6.74E-07 | 3.79E-07 | 2.17E-06 | 2.80E-06 | 9.61E-07 | 1.15E-05 | 7.90E-04 |
| ΣS^2 | 1.07E-06 | 1.43E-06 | 1.18E-06 | 1.57E-06 | 5.34E-06 | 6.35E-06 | 2.05E-06 | 4.39E-05 | 2.36E-03 |
| C | 0.4907 | 0.3154 | 0.5730 | 0.2416 | 0.4064 | 0.4407 | 0.4680 | 0.2627 | 0.3349 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | | | | | |

2.2格拉布斯检验

表C.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平3 | 水平4 | 水平7 | 水平5 | 水平8 | 水平9 |
| 均值的平均值 | 0.0079 | 0.0092 | 0.0136 | 0.0225 | 0.0330 | 0.0320 | 0.0392 | 0.1231 | 0.7128 |
| 均值的标准差 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0013 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0091 | 0.0436 |
| 最大均值 | 0.0085 | 0.0097 | 0.0142 | 0.0237 | 0.0352 | 0.0336 | 0.0413 | 0.1340 | 0.7714 |
| 最小均值 | 0.0076 | 0.0085 | 0.0117 | 0.0216 | 0.0321 | 0.0307 | 0.0383 | 0.1133 | 0.6707 |
| Gmax | 1.6376 | 1.0943 | 0.5956 | 1.1824 | 1.7348 | 1.3477 | 1.7429 | 1.2028 | 1.3442 |
| Gmin | 0.8382 | 1.2982 | 1.7505 | 0.8752 | 0.7127 | 1.0309 | 0.7538 | 1.0680 | 0.9637 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | | | | | |

2.3铁元素Sr、SR、r与 R 的计算

表C.5 铁元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平3 | 水平4 | 水平7 | 水平5 | 水平8 | 水平9 |
| 总平均值 | 0.0079 | 0.0092 | 0.0136 | 0.0225 | 0.0330 | 0.0320 | 0.0392 | 0.1231 | 0.7128 |
| T1 | 0.3171 | 0.3675 | 0.5422 | 0.8987 | 1.3215 | 1.2787 | 1.5691 | 4.9220 | 28.5113 |
| T2 | 0.0025 | 0.0034 | 0.0074 | 0.0202 | 0.0437 | 0.0409 | 0.0616 | 0.6083 | 20.3832 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 7.464E-06 | 1.001E-05 | 8.235E-06 | 1.097E-05 | 3.736E-05 | 4.442E-05 | 1.437E-05 | 0.0003044 | 0.0165014 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 2.132E-07 | 2.860E-07 | 2.352E-07 | 3.135E-07 | 1.067E-06 | 1.269E-06 | 4.107E-07 | 8.789E-06 | 0.0004714 |
| SL^2 | 1.26E-07 | 2.13E-07 | 1.11E-06 | 9.92E-07 | 1.49E-06 | 1.37E-06 | 1.39E-06 | 8.20E-05 | 1.84E-03 |
| SR^2 | 3.39E-07 | 4.99E-07 | 1.35E-06 | 1.31E-06 | 2.56E-06 | 2.64E-06 | 1.80E-06 | 9.08E-05 | 2.32E-03 |
| Sr | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0010 | 0.0011 | 0.0006 | 0.0030 | 0.0217 |
| SR | 0.0006 | 0.0007 | 0.0012 | 0.0011 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0013 | 0.0095 | 0.0481 |
| r | 0.0013 | 0.0015 | 0.0014 | 0.0016 | 0.0029 | 0.0032 | 0.0018 | 0.0083 | 0.0608 |
| R | 0.0016 | 0.0020 | 0.0033 | 0.0032 | 0.0045 | 0.0045 | 0.0038 | 0.0267 | 0.1347 |

精密度计算公式：

lgr=-1.2522+0.8527lgm 相关系数r=0.9592

lgR=-0.7942+0.9838lgm 相关系数r=0.9774

### 附件D 钆元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表D.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平6 | 水平2 | 水平3 | 水平7 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0084 | 0.0142 | 0.0278 | 0.0395 | 0.0456 | 0.1047 | 0.1646 |
| 单位2 | 0.0080 | 0.0120 | 0.0235 | 0.0400 | 0.0540 | 0.1082 | 0.1720 |
| 单位3 | 0.0086 | 0.0141 | 0.0227 | 0.0409 | 0.0539 | 0.1042 | 0.1764 |
| 单位5 | 0.0083 | 0.0142 | 0.0269 | 0.0442 | 0.0469 | 0.1019 | 0.1696 |

表D.2 各单元的标准差 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平6 | 水平2 | 水平3 | 水平7 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0011 | 0.0025 | 0.0015 | 0.0042 | 0.0048 |
| 单位2 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0020 | 0.0022 | 0.0060 |
| 单位3 | 0.0005 | 0.0010 | 0.0012 | 0.0011 | 0.0026 | 0.0023 | 0.0036 |
| 单位5 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0011 | 0.0022 | 0.0014 | 0.0038 | 0.0049 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表D.3。

表D.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平6 | 水平2 | 水平3 | 水平7 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0007 | 0.0010 | 0.0012 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0042 | 0.0060 |
| Smax^2 | 5.47E-07 | 9.72E-07 | 1.39E-06 | 6.09E-06 | 6.56E-06 | 1.73E-05 | 3.54E-05 |
| ΣS^2 | 1.31E-06 | 1.93E-06 | 4.35E-06 | 1.26E-05 | 1.49E-05 | 4.20E-05 | 9.45E-05 |
| C | 0.4162 | 0.5029 | 0.3208 | 0.4852 | 0.4393 | 0.4114 | 0.3746 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | | | |

2.2格拉布斯检验

表D.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平6 | 水平2 | 水平3 | 水平7 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0083 | 0.0136 | 0.0252 | 0.0411 | 0.0501 | 0.1047 | 0.1707 |
| 均值的标准差 | 0.0002 | 0.0011 | 0.0025 | 0.0021 | 0.0045 | 0.0026 | 0.0049 |
| 最大均值 | 0.008584407 | 0.0142 | 0.0278 | 0.0442 | 0.0540 | 0.1082 | 0.1764 |
| 最小均值 | 0.008017851 | 0.0120 | 0.0227 | 0.0395 | 0.0456 | 0.1019 | 0.1646 |
| Gmax | 1.1055 | 0.5600 | 1.0375 | 1.4387 | 0.8708 | 1.3293 | 1.1682 |
| Gmin | 1.3109 | 1.4979 | 1.0138 | 0.7950 | 1.0103 | 1.0884 | 1.2322 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | | | |

2.3钆元素Sr、SR、r与 R 的计算

表D.5 钆元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平6 | 水平2 | 水平3 | 水平7 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0083 | 0.0136 | 0.0252 | 0.0411 | 0.0501 | 0.1047 | 0.1707 |
| T1 | 0.2664 | 0.4365 | 0.8069 | 1.3164 | 1.6031 | 3.3511 | 5.4615 |
| T2 | 0.0022 | 0.0060 | 0.0205 | 0.0543 | 0.0808 | 0.3511 | 0.9327 |
| T3 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| T4 | 256 | 256 | 256 | 256 | 256 | 256 | 256 |
| T5 | 9.2021E-06 | 1.3528E-05 | 3.0417E-05 | 8.7896E-05 | 0.00010459 | 0.00029401 | 0.00066156 |
| p | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Sr^2 | 3.2864E-07 | 4.8317E-07 | 1.0863E-06 | 3.1391E-06 | 3.7354E-06 | 1.0500E-05 | 2.3627E-05 |
| SL^2 | 1.39E-08 | 1.11E-06 | 6.07E-06 | 4.09E-06 | 1.97E-05 | 5.37E-06 | 2.14E-05 |
| SR^2 | 3.43E-07 | 1.60E-06 | 7.15E-06 | 7.23E-06 | 2.35E-05 | 1.59E-05 | 4.50E-05 |
| Sr | 0.0006 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0032 | 0.0049 |
| SR | 0.0006 | 0.0013 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0048 | 0.0040 | 0.0067 |
| r | 0.0016 | 0.0019 | 0.0029 | 0.0050 | 0.0054 | 0.0091 | 0.0136 |
| R | 0.0016 | 0.0035 | 0.0075 | 0.0075 | 0.0136 | 0.0112 | 0.0188 |

精密度计算公式：

r=0.0013+0.0737m 相关系数r=0.9955

lgR=-1.1003+0.7357lgm 相关系数r=0.9317

### 附件E 镧元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表E.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平7 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0100 | 0.0136 | 0.0199 | 0.0299 | 0.0583 | 0.0917 | 0.1298 |
| 单位2 | 0.0109 | 0.0144 | 0.0190 | 0.0243 | 0.0590 | 0.0927 | 0.1341 |
| 单位3 | 0.0102 | 0.0142 | 0.0176 | 0.0278 | 0.0584 | 0.0938 | 0.1277 |
| 单位4 | 0.0116 | 0.0130 | 0.0200 | 0.0302 | 0.0603 | 0.0914 | 0.1378 |
| 单位5 | 0.0115 | 0.0148 | 0.0193 | 0.0265 | 0.0595 | 0.0955 | 0.1363 |

表E.2 各单元的标准差 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平7 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0029 | 0.0044 | 0.0035 |
| 单位2 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0022 |
| 单位3 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0010 | 0.0008 | 0.0035 | 0.0016 |
| 单位4 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0030 |
| 单位5 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0017 | 0.0022 | 0.0026 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表E.3。

表E.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平7 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0006 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0029 | 0.0044 | 0.0035 |
| Smax^2 | 3.56E-07 | 4.25E-07 | 4.84E-07 | 9.59E-07 | 8.34E-06 | 1.93E-05 | 1.23E-05 |
| ΣS^2 | 9.16E-07 | 1.27E-06 | 1.61E-06 | 3.18E-06 | 2.14E-05 | 4.64E-05 | 3.54E-05 |
| C | 0.3883 | 0.3347 | 0.3009 | 0.3016 | 0.3898 | 0.4169 | 0.3477 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | | | |

2.2格拉布斯检验

表E.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平7 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0108 | 0.0140 | 0.0191 | 0.0277 | 0.0591 | 0.0930 | 0.1331 |
| 均值的标准差 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0024 | 0.0008 | 0.0017 | 0.0043 |
| 最大均值 | 0.011572176 | 0.0148 | 0.0200 | 0.0302 | 0.0603 | 0.0955 | 0.1378 |
| 最小均值 | 0.009989611 | 0.0130 | 0.0176 | 0.0243 | 0.0583 | 0.0914 | 0.1277 |
| Gmax | 1.0055 | 1.0730 | 0.8672 | 0.9965 | 1.4210 | 1.4863 | 1.0899 |
| Gmin | 1.1827 | 1.4567 | 1.6159 | 1.4140 | 0.9667 | 0.9482 | 1.2714 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | | | |

2.3镧元素Sr、SR、r与 R 的计算

表E.5 镧元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平6 | 水平7 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0108 | 0.0140 | 0.0191 | 0.0277 | 0.0591 | 0.0930 | 0.1331 |
| T1 | 0.4338 | 0.5603 | 0.7652 | 1.1093 | 2.3637 | 3.7202 | 5.3251 |
| T2 | 0.0047 | 0.0079 | 0.0147 | 0.0310 | 0.1397 | 0.3461 | 0.7095 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 6.41347E-06 | 8.88266E-06 | 1.12671E-05 | 2.22504E-05 | 0.000149705 | 0.00032459 | 0.000248131 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 1.83242E-07 | 2.5379E-07 | 3.21918E-07 | 6.35726E-07 | 4.27729E-06 | 9.274E-06 | 7.08945E-06 |
| SL^2 | 5.00E-07 | 4.92E-07 | 8.88E-07 | 5.89E-06 | 1.31E-07 | 1.71E-06 | 1.72E-05 |
| SR^2 | 6.83E-07 | 7.45E-07 | 1.21E-06 | 6.53E-06 | 4.41E-06 | 1.10E-05 | 2.43E-05 |
| Sr | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0021 | 0.0030 | 0.0027 |
| SR | 0.0008 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0026 | 0.0021 | 0.0033 | 0.0049 |
| r | 0.0012 | 0.0014 | 0.0016 | 0.0022 | 0.0058 | 0.0085 | 0.0075 |
| R | 0.0023 | 0.0024 | 0.0031 | 0.0072 | 0.0059 | 0.0093 | 0.0138 |

精密度计算公式：

lgr=-1.2782+0.8515lgm 相关系数r=0.9799

lgR=-1.2972+0.6792lgm 相关系数r=0.9417

### 附件F 钕元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表F.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0119 | 0.0151 | 0.0532 | 0.0943 | 0.1225 |
| 单位2 | 0.0111 | 0.0145 | 0.0532 | 0.0864 | 0.1341 |
| 单位3 | 0.0110 | 0.0144 | 0.0527 | 0.0908 | 0.1213 |
| 单位4 | 0.0096 | 0.0139 | 0.0577 | 0.0913 | 0.1291 |
| 单位5 | 0.0120 | 0.0153 | 0.0577 | 0.0940 | 0.1389 |

表F.2 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 |
| 单位1 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0044 |
| 单位2 | 0.0004 | 0.0009 | 0.0018 | 0.0029 | 0.0036 |
| 单位3 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0022 | 0.0038 | 0.0029 |
| 单位4 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0013 | 0.0020 | 0.0013 |
| 单位5 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0024 | 0.0037 | 0.0068 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表F.3。

表F.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0005 | 0.0009 | 0.0024 | 0.0055 | 0.0068 |
| Smax^2 | 2.73E-07 | 7.27E-07 | 5.59E-06 | 3.03E-05 | 4.59E-05 |
| ΣS^2 | 1.10E-06 | 2.52E-06 | 1.71E-05 | 7.07E-05 | 8.85E-05 |
| C | 0.2489 | 0.2891 | 0.3259 | 0.4288 | 0.5180 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | |

2.2格拉布斯检验

表F.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0111 | 0.0146 | 0.0549 | 0.0914 | 0.1292 |
| 均值的标准差 | 0.0010 | 0.0005 | 0.0026 | 0.0032 | 0.0075 |
| 最大均值 | 0.012001605 | 0.0153 | 0.0577 | 0.0943 | 0.1389 |
| 最小均值 | 0.009587154 | 0.0139 | 0.0527 | 0.0864 | 0.1213 |
| Gmax | 0.9111 | 1.1782 | 1.0939 | 0.9237 | 1.2898 |
| Gmin | 1.5772 | 1.3354 | 0.8638 | 1.5594 | 1.0474 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | |

2.3钕元素Sr、SR、r与 R 的计算

表F.5 钕元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0111 | 0.0146 | 0.0549 | 0.0914 | 0.1292 |
| T1 | 0.4447 | 0.5851 | 2.1957 | 3.6549 | 5.1676 |
| T2 | 0.0050 | 0.0086 | 0.1207 | 0.3343 | 0.6694 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 7.6737E-06 | 1.76064E-05 | 0.000119965 | 0.000495244 | 0.000619657 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 2.19249E-07 | 5.03039E-07 | 3.42758E-06 | 1.41498E-05 | 1.77045E-05 |
| SL^2 | 9.14E-07 | 2.30E-07 | 6.14E-06 | 8.44E-06 | 5.39E-05 |
| SR^2 | 1.13E-06 | 7.33E-07 | 9.57E-06 | 2.26E-05 | 7.16E-05 |
| Sr | 0.0005 | 0.0007 | 0.0019 | 0.0038 | 0.0042 |
| SR | 0.0011 | 0.0009 | 0.0031 | 0.0048 | 0.0085 |
| r | 0.0013 | 0.0020 | 0.0052 | 0.0105 | 0.0118 |
| R | 0.0030 | 0.0024 | 0.0087 | 0.0133 | 0.0237 |

精密度计算公式：

r=0.0005+0.0934m 相关系数r=0.9837

R=0.0+0.1702m 相关系数r=0.9841

### 附件G 镍元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表G.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0035 | 0.0048 | 0.0190 | 0.0319 | 0.0428 |
| 单位2 | 0.0034 | 0.0048 | 0.0197 | 0.0307 | 0.0446 |
| 单位3 | 0.0037 | 0.0047 | 0.0201 | 0.0316 | 0.0428 |
| 单位4 | 0.0037 | 0.0048 | 0.0198 | 0.0310 | 0.0456 |
| 单位5 | 0.0040 | 0.0050 | 0.0191 | 0.0322 | 0.0468 |

表G.2 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 |
| 单位1 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0016 |
| 单位2 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0004 | 0.0009 |
| 单位3 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0012 |
| 单位4 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0005 |
| 单位5 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0009 | 0.0017 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表G.3。

表G.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0005 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0010 | 0.0017 |
| Smax^2 | 2.04E-07 | 1.78E-07 | 3.99E-07 | 1.04E-06 | 2.84E-06 |
| ΣS^2 | 5.08E-07 | 4.29E-07 | 1.15E-06 | 3.00E-06 | 7.80E-06 |
| C | 0.4010 | 0.4144 | 0.3483 | 0.3463 | 0.3638 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | |

2.2格拉布斯检验

表G.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0037 | 0.0048 | 0.0196 | 0.0315 | 0.0445 |
| 均值的标准差 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0017 |
| 最大均值 | 0.004039148 | 0.0050 | 0.0201 | 0.0322 | 0.0468 |
| 最小均值 | 0.003430056 | 0.0047 | 0.0190 | 0.0307 | 0.0428 |
| Gmax | 1.5330 | 1.4881 | 1.2626 | 1.1225 | 1.3098 |
| Gmin | 1.0913 | 1.3093 | 1.1368 | 1.3060 | 0.9967 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | |

2.3镍元素Sr、SR、r与 R 的计算

表G.5 镍元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0037 | 0.0048 | 0.0196 | 0.0315 | 0.0445 |
| T1 | 0.1473 | 0.1926 | 0.7823 | 1.2593 | 1.7809 |
| T2 | 0.0005 | 0.0009 | 0.0153 | 0.0397 | 0.0794 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 3.55455E-06 | 3.00276E-06 | 8.01659E-06 | 2.0982E-05 | 5.46101E-05 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 1.01559E-07 | 8.57932E-08 | 2.29045E-07 | 5.99484E-07 | 1.56029E-06 |
| SL^2 | 4.12E-08 | 2.58E-09 | 1.76E-07 | 3.20E-07 | 2.82E-06 |
| SR^2 | 1.43E-07 | 8.84E-08 | 4.05E-07 | 9.19E-07 | 4.38E-06 |
| Sr | 0.0003 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0012 |
| SR | 0.0004 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0010 | 0.0021 |
| r | 0.0009 | 0.0008 | 0.0013 | 0.0022 | 0.0035 |
| R | 0.0011 | 0.0008 | 0.0018 | 0.0027 | 0.0059 |

精密度计算公式：

r=0.0004+0.0625m 相关系数r=0.969

R=0.0002+0.1099m 相关系数r=0.9349

### 附件H 镨元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表H.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0093 | 0.0116 | 0.0458 | 0.0690 | 0.0931 |
| 单位2 | 0.0081 | 0.0113 | 0.0444 | 0.0659 | 0.1024 |
| 单位3 | 0.0095 | 0.0120 | 0.0443 | 0.0686 | 0.0948 |
| 单位4 | 0.0088 | 0.0115 | 0.0450 | 0.0699 | 0.1014 |
| 单位5 | 0.0093 | 0.0121 | 0.0460 | 0.0685 | 0.1025 |

表H.2 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 |
| 单位1 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0022 | 0.0028 | 0.0031 |
| 单位2 | 0.0008 | 0.0011 | 0.0015 | 0.0024 | 0.0017 |
| 单位3 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0018 | 0.0024 | 0.0034 |
| 单位4 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0006 |
| 单位5 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0015 | 0.0012 | 0.0041 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表H.3。

表H.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0008 | 0.0011 | 0.0022 | 0.0028 | 0.0041 |
| Smax^2 | 7.07E-07 | 1.11E-06 | 4.71E-06 | 7.94E-06 | 1.68E-05 |
| ΣS^2 | 1.55E-06 | 2.35E-06 | 1.28E-05 | 2.12E-05 | 4.11E-05 |
| C | 0.4566 | 0.4735 | 0.3675 | 0.3741 | 0.4082 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | |

2.2格拉布斯检验

表H.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0090 | 0.0117 | 0.0451 | 0.0684 | 0.0988 |
| 均值的标准差 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0015 | 0.0045 |
| 最大均值 | 0.0095 | 0.0121 | 0.0460 | 0.0699 | 0.1025 |
| 最小均值 | 0.0081 | 0.0113 | 0.0443 | 0.0659 | 0.0931 |
| Gmax | 0.8561 | 1.1726 | 1.1520 | 1.0109 | 0.8041 |
| Gmin | 1.5831 | 1.0627 | 1.0242 | 1.6669 | 1.2658 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | |

2.3镨元素Sr、SR、r与 R 的计算

表H.5 镨元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0090 | 0.0117 | 0.0451 | 0.0684 | 0.0988 |
| T1 | 0.3601 | 0.4678 | 1.8042 | 2.7352 | 3.9536 |
| T2 | 0.0033 | 0.0055 | 0.0814 | 0.1871 | 0.3914 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 1.08382E-05 | 1.64485E-05 | 8.9758E-05 | 0.000151115 | 0.000287432 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 3.09662E-07 | 4.69957E-07 | 2.56451E-06 | 4.31757E-06 | 8.21235E-06 |
| SL^2 | 2.83E-07 | 5.42E-08 | 2.46E-07 | 1.63E-06 | 1.93E-05 |
| SR^2 | 5.93E-07 | 5.24E-07 | 2.81E-06 | 5.94E-06 | 2.75E-05 |
| Sr | 0.0006 | 0.0007 | 0.0016 | 0.0021 | 0.0029 |
| SR | 0.0008 | 0.0007 | 0.0017 | 0.0024 | 0.0052 |
| r | 0.0016 | 0.0019 | 0.0045 | 0.0058 | 0.0080 |
| R | 0.0022 | 0.0020 | 0.0047 | 0.0068 | 0.0147 |

精密度计算公式：

r=0.0011+0.0704m 相关系数r=0.9986

R=0.0+0.1296m 相关系数r=0.9505

### 附件I 钇元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表I.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0039 | 0.0108 | 0.0138 | 0.0506 | 0.0703 |
| 单位2 | 0.0038 | 0.0109 | 0.0144 | 0.0505 | 0.0734 |
| 单位3 | 0.0037 | 0.0114 | 0.0149 | 0.0514 | 0.0720 |
| 单位4 | 0.0039 | 0.0118 | 0.0142 | 0.0508 | 0.0742 |
| 单位5 | 0.0039 | 0.0117 | 0.0138 | 0.0508 | 0.0738 |

表I.2 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 |
| 单位1 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0011 | 0.0019 |
| 单位2 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0014 | 0.0029 |
| 单位3 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0015 | 0.0027 |
| 单位4 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0014 | 0.0023 |
| 单位5 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0018 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表I.3。

表I.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0002 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0015 | 0.0029 |
| Smax^2 | 5.35E-08 | 1.91E-07 | 3.43E-07 | 2.34E-06 | 8.56E-06 |
| ΣS^2 | 2.19E-07 | 6.88E-07 | 9.59E-07 | 8.79E-06 | 2.79E-05 |
| C | 0.2443 | 0.2783 | 0.3571 | 0.2663 | 0.3067 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | |

2.2格拉布斯检验

表I.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0038 | 0.0113 | 0.0142 | 0.0508 | 0.0727 |
| 均值的标准差 | 0.0001 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0016 |
| 最大均值 | 0.00393217 | 0.0118 | 0.0149 | 0.0514 | 0.0742 |
| 最小均值 | 0.003706174 | 0.0108 | 0.0138 | 0.0505 | 0.0703 |
| Gmax | 0.9484 | 1.0707 | 1.4813 | 1.6739 | 0.9047 |
| Gmin | 1.5979 | 1.0732 | 0.9419 | 0.8878 | 1.5237 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | |

2.3钇元素Sr、SR、r与 R 的计算

表I.5 钇元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0038 | 0.0113 | 0.0142 | 0.0508 | 0.0727 |
| T1 | 0.1539 | 0.4520 | 0.5691 | 2.0333 | 2.9094 |
| T2 | 0.0006 | 0.0051 | 0.0081 | 0.1034 | 0.2117 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 2.31776E-06 | 4.81391E-06 | 6.71518E-06 | 6.15645E-05 | 0.000195279 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 6.62216E-08 | 1.3754E-07 | 1.91862E-07 | 1.75899E-06 | 5.57941E-06 |
| SL^2 | -4.00E-10 | 1.79E-07 | 1.65E-07 | -1.10E-07 | 1.79E-06 |
| SR^2 | 6.58E-08 | 3.16E-07 | 3.57E-07 | 1.65E-06 | 7.37E-06 |
| Sr | 0.0003 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0013 | 0.0024 |
| SR | 0.0003 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0013 | 0.0027 |
| r | 0.0007 | 0.0010 | 0.0012 | 0.0037 | 0.0066 |
| R | 0.0007 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0036 | 0.0076 |

精密度计算公式：

r=0.0001+0.0834m 相关系数r=0.9864

R=0.0003+0.0892m 相关系数r=0.9617

### 附件J 锌元素的精密度数据统计

1 各单元试验数据

表J.1 各单元的平均值 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0043 | 0.0062 | 0.0122 | 0.0147 | 0.0525 | 0.0898 | 0.1342 |
| 单位2 | 0.0041 | 0.0061 | 0.0120 | 0.0147 | 0.0534 | 0.0905 | 0.1356 |
| 单位3 | 0.0045 | 0.0072 | 0.0121 | 0.0144 | 0.0523 | 0.0870 | 0.1294 |
| 单位4 | 0.0037 | 0.0055 | 0.0106 | 0.0128 | 0.0542 | 0.0918 | 0.1308 |
| 单位5 | 0.0043 | 0.0059 | 0.0120 | 0.0147 | 0.0520 | 0.0906 | 0.1327 |

表J.2 各单元的标准差 (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单位1 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0010 | 0.0013 | 0.0008 |
| 单位2 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0011 |
| 单位3 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0017 | 0.0032 | 0.0045 |
| 单位4 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0013 | 0.0023 | 0.0027 |
| 单位5 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0015 | 0.0011 | 0.0026 |

2 一致性和离群值检验

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表J.3。

表J.3 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.0002 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0017 | 0.0032 | 0.0045 |
| Smax^2 | 5.74E-08 | 8.81E-08 | 1.64E-07 | 1.75E-07 | 2.88E-06 | 1.05E-05 | 1.98E-05 |
| ΣS^2 | 1.55E-07 | 2.23E-07 | 3.43E-07 | 4.29E-07 | 8.29E-06 | 1.92E-05 | 3.57E-05 |
| C | 0.3697 | 0.3953 | 0.4775 | 0.4086 | 0.3468 | 0.5489 | 0.5554 |
| C临界 | C(0.05,5,7)=0.4564 C(0.01,5,7)=0.5259 | | | | | | |

2.2格拉布斯检验

表J.4 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0042 | 0.0062 | 0.0118 | 0.0143 | 0.0529 | 0.0899 | 0.1325 |
| 均值的标准差 | 0.0003 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0018 | 0.0025 |
| 最大均值 | 0.0045 | 0.0072 | 0.0122 | 0.0147 | 0.0542 | 0.0918 | 0.1356 |
| 最小均值 | 0.00375 | 0.0055 | 0.0106 | 0.0128 | 0.0520 | 0.0870 | 0.1294 |
| Gmax | 0.9925 | 1.6278 | 0.5637 | 0.5633 | 1.4597 | 1.0169 | 1.2305 |
| Gmin | 1.6167 | 1.0422 | 1.7838 | 1.7625 | 0.9863 | 1.6499 | 1.2487 |
| C临界 | C(0.05,5)=1.715 C(0.01,5)=1.764 | | | | | | |

2.3锌元素Sr、SR、r与 R 的计算

表J.5 锌元素精密度计算数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平6 | 水平7 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0042 | 0.0062 | 0.0118 | 0.0143 | 0.0529 | 0.0899 | 0.1325 |
| T1 | 0.1677 | 0.2462 | 0.4710 | 0.5703 | 2.1158 | 3.5976 | 5.3014 |
| T2 | 0.0007 | 0.0015 | 0.0056 | 0.0082 | 0.1119 | 0.3237 | 0.7028 |
| T3 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| T4 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| T5 | 1.08752E-06 | 1.55996E-06 | 2.40364E-06 | 3.00446E-06 | 5.80276E-05 | 0.000134426 | 0.000249602 |
| p | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sr^2 | 3.10721E-08 | 4.45703E-08 | 6.86753E-08 | 8.58417E-08 | 1.65793E-06 | 3.84075E-06 | 7.13149E-06 |
| SL^2 | 7.11E-08 | 3.87E-07 | 4.33E-07 | 6.55E-07 | 6.12E-07 | 2.73E-06 | 5.50E-06 |
| SR^2 | 1.02E-07 | 4.31E-07 | 5.02E-07 | 7.41E-07 | 2.27E-06 | 6.57E-06 | 1.26E-05 |
| Sr | 0.0002 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0013 | 0.0020 | 0.0027 |
| SR | 0.0003 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0009 | 0.0015 | 0.0026 | 0.0036 |
| r | 0.0005 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0036 | 0.0055 | 0.0075 |
| R | 0.0009 | 0.0018 | 0.0020 | 0.0024 | 0.0042 | 0.0072 | 0.0100 |

精密度计算公式：

r=0.0002+0.0568m 相关系数r=0.9967

R=0.0011+0.0668m 相关系数r=0.9952