

钒钛磁铁矿 镧、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等  
离子体质谱法

**CSTM 编制说明及试验报告**

(征求意见稿)

中国地质科学院矿产综合利用研究所

2023 年 4 月

---

# 钒钛磁铁矿 钨、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法

## 1、工作简况

### 1.1 任务来源

经中国材料与试验团体标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查、CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《钒钛磁铁矿 钨、铈等 15 项稀土元素量的测定-电感耦合等离子体质谱法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTM LX 2000 00778-2021，标准牵头单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所。

### 1.2 本标准制定的目的和意义

我国钒钛磁铁矿床储量丰富，主要分布在四川攀枝花、河北承德、陕西汉中等地区，其中攀西地区作为我国钒钛磁铁矿床高度集中分布且蕴藏量最为丰富的成矿区，其资源量占我国钒钛磁铁矿储量的 90% 以上，它除了铁、钛元素外，还共伴生有许多有价元素，其中包括稀土元素。稀土作为不可再生的稀缺性战略资源，有工业“黄金”、“新材料之母”等美誉，由于其良好的光电磁等物理特性，并能与其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料的特点，被广泛应用于电子信息、石油化工、冶金、机械、能源等行业，更因其在导弹、智能武器、导航仪、喷气发动机等军事高新技术上的应用而备受关注。

国务院新闻办 2012 年发布的《中国的稀土状况与政策》白皮书显示，中国稀土储量曾占全世界的 71.1%，现在约占世界总储量的 23%，从 71.1% 到 23% 只剩 2700 万吨，按现有生产速度，中国的中、重类稀土储备仅能维持 15 至 20 年，在 2040-2050 年前后必须从国外进口才能满足国内需求。国家对稀土的需求却日益增加，使得钒钛磁铁矿稀土伴生资源高效利用问题受到了关注，因此在开发铁、钛、钒的同时兼顾伴生的稀有、稀散、稀贵元素的综合利用就非常有必要。

目前为止，国内外还没有电感耦合等离子体质谱法定量测定钒钛磁铁矿中 15 项稀土元素的标准分析方法。综上，建立一种适用于钒钛磁铁矿石中稀土元素含量测定的标准分析方法，为钒钛磁铁矿石产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法非常必要。该标准的建立可加强钒钛磁铁矿石中稀土元素含量测定方法的规范统一和标准化，对推动钒钛磁铁矿石生产、综合利用、贸易和质量检验都具有重要的技术和经济意义。

---

### 1.3 主要工作过程

#### 起草(草案、调研)阶段:

2021 年中国地质科学院矿产综合利用研究所提出编制《钒钛磁铁矿 镧、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》团体标准的立项申请报告，2021 年 9 月获准立项，标准计划下达后，中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心成立了标准起草项目组，项目组成员由多年从事岩矿测试分析任务的同志组成。项目组编制了工作项目总体设计书。标准起草工作组讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。

#### (1) 组建标准起草工作组

2021 年 10 月组建了标准起草工作组，讨论具体的工作过程，拟定了相应的工作计划。

#### (2) 国内外有关标准的收集整理

2021 年 11 月对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石稀土元素含量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，对标准的各项参数进行分析，了解有关标准的技术参数和要求。

#### (3) 工作组人员培训工作

2021 年 11 月组织项目组人员对 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》、GB/T 20001.1-2001《标准编写规则 第 1 部分：术语》、《技术制图 字体、比例、图线》、化学分析方法标准编写中的有关问题等进行了学习。

#### (4) 确定实验方案

2021 年 12 月经过标准编制工作组相关技术人员对对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石稀土元素含量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，确定具体的实验方案和试验步骤

#### (5) 实验室方法验证

2022 年 1 月—6 月完成了 5 件代表性样品的采集及制备，分析方法的试验验证工作，包括样品前处理方法，选择仪器最佳测定条件，方法适用范围，方法检出限、实验室内方法精密度和准确度等工作。

#### (6) 标准方法草案形成

2022 年 7 月根据前期实验结果起草编制了标准方法草案。

#### (7) 征求意见稿形成

---

2022年9月项目组将《钒钛磁铁矿 镧、铈等15项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准初稿进行了内部讨论修改，形成了标准方法预征求意见稿及编制说明，报送至CSTM钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处。

2022年10月CSTM钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处工作人员对预征求意见稿及编制说明提出了修改意见与建议，编制组进一步对预征求意见稿及编制说明进行修改完善。

#### **征求意见阶段：**

2023年4月，将标准征求意见稿和编制说明发送到CSTM标准委员会钒钛综合利用标准化领域委员会审核发布后面向社会广泛征求意见。通过对反馈意见进行分类、归纳、整理和逐条讨论分析，确认采纳或不采纳的处理意见及处理依据，工作组采纳XX条，不采纳XX条，并进而对标准征求意见稿进行了补充、修改，于XXXX年XX月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。

#### **审查阶段：**

于202X年X月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会于XXXX年XX月XX日—XX日在XX省XX市召开《钒钛磁铁矿 镧、铈等15项稀土元素含量的测定-电感耦合等离子体质谱法》标准审查会，到会XX分委员会委员XX名和专家XX名，对该标准进行了审查，获得一致通过，并认为该标准水平达到XX水平。工作组按照会议审查意见对标准送审稿作了进一步的修改、整理和完善。

#### **报批阶段：**

2022年XX月形成标准报批稿、编制说明及其他相关文件，报钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处审查及CSTM标准委员会审批。

## **二、标准化对象简要情况及标准编制原则**

### **1 标准化对象简要说明**

本标准标准化对象为《钒钛磁铁矿 镧、铈等15项稀土元素量的测定-电感耦合等离子体质谱法》。本方法规定了钒钛磁铁矿中镧、铈等15项稀土元素含量的测定采用电感耦合等离子体质谱法，其适用于天然钒钛磁铁矿中微量稀土元素的测定。

本方法原理：试料用盐酸，氢氟酸、硝酸和硫酸分解并硫酸冒烟至近干，取下，冷却，用王水溶解，用硝酸（5+95）稀释后，利用电感耦合等离子体作为离子源，试料溶

液由载气（氩气）引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体中心区，在高温和惰性气氛下，被去溶剂化、汽化解离和电离，转化成带正电荷的正离子，产生的样品离子经质量分析器和检测器得到质谱。根据元素离子质荷比的计数，采用校准曲线法定量测定试料溶液中的稀土浓度，根据稀释倍数计算出试料中稀土的量。

## 2 标准编制原则

2.1 标准编写按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》，GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》，GB/T 6379.2《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》以及国内有关部门专家意见编制。

2.2 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。

2.3 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

2.4 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。

2.5 分析方法的检出限、测定范围、精密度与准确度均能满足钒钛磁铁矿石样品的分析要求，有普遍适用性，易于推广应用。

## 3 标准编制依据

### 3.1 分析方法选择依据

本文参考《岩石矿物分析》第四版第二分册第三十六章《钒钛磁铁矿、钛铁矿和金红石》、三十五章《铁矿石分析》、GB/T 18882.1-2008、GB/T 14506.29-2010、GB/T 17417.1-2010、GB/T 18114.8-2010、GB/T 18115.1-2020等方法，进行了以下三方面的工作：①方法进行条件实验验证；②补充精密度实验；③按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.4-2015的要求编写。

### 三、制修订标准与相关现有标准的主要区别

方法标准与相关国际\国外\国家\行业\地方\团体标准

主要参数对比表

标准号	本标准	GB/T 18882.1-2008	GB/T 14506.29-2010	GB/T 17417.1-2010	GB/T 18114.8-2010	GB/T 18115.1-2020
标准名	钒钛磁铁矿、铈等15项稀土	离子型稀土矿混合稀土氧化	硅酸盐岩石化学分析方法第29部	稀土矿石化学分析方法第1部分：稀土分量	稀土精矿化学分析方法第8部分：	稀土金属及其氧化物中稀土

称	元素的测定-电感耦合等离子体质谱法	物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定	分：稀土等 22 个元素量测定	测定	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	杂质化学分析方法 第 1 部分： 镧中铈、镨、钕、钐、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈和铈量的测定
测定范围	天然钒钛磁铁矿中稀土元素，不同稀土元素的测定范围不同，详见表 1	1. X-射线荧光光谱法，测量范围 0.2%~99.00% 2. 电感耦合等离子体发射光谱法，稀土 15 项分量，测定范围（质量分数）：0.20-80.00 %	检测范围 ( $\mu\text{g/g}$ ) Y 0.06~100 La 0.04~500 Ce 0.09~500 Pr 0.03~100 Nd 0.05~100 Sm 0.01~50 Eu 0.008~50 Gd 0.01~50 Tb 0.01~50 Dy 0.01~100 Ho 0.01~50 Er 0.01~50 Tm 0.01~50 Yb 0.01~50 Lu 0.008~50	稀土氧化物测定范围 0.xng/mg~200 $\mu\text{g/mg}$	测定范围 氧化镧、氧化铈： 15.00~60.00 %； 氧化镨、氧化钕： 1.00~10.00%； 其余稀土氧化物： 0.10~10.00%	该国标涉及两种方法：电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法，方法不同，元素不同，测定的范围也不同，具体见 GB/T 18115.1-2020 正文
原理	试料用盐酸、氢氟酸、硝酸和硫酸分解并硫酸分解，用王水溶解，与硝酸(5+95)稀释后，	1.X-射线荧光光谱法：试样经盐酸溶解，加入钒内标，制成薄样，根据待测元素与内标元	采用过氧化钠熔融法分解样品，被测元素在碱性介质中随基体元素一起沉淀，通过过滤分离掉大量熔剂，再将沉淀用酸分	试料经过过氧化钠熔融后，用水提取，稀土元素形成氢氧化物沉淀，加三乙醇胺掩蔽铁、铝加 EGTA 络合钙、钡，过滤，稀土元素以氢氧化物沉淀溶	试料经碱熔，过滤后，盐酸酸化。在稀盐酸介质中直接以氙离子体光源激发，进行光谱测定，测定结果进行归一	1.电感耦合等离子体发射光谱法：试料以盐酸溶解，在稀盐酸介质中直接以氙离子体光源激发，进

	采用电感耦合等离子质谱仪进行测定。	素的荧光强度比值建立线性关系，从而计算待测元素相对含量 2. 电感耦合等离子体发射光谱法:试样经盐酸分解。在稀盐酸介质中，直接等离子发射光谱测定。	解，用 ICP-MS 直接测定	于 2mol/L 盐酸，经强酸性阳离子交换树脂分离富集后，再用 3.5mol/L 盐酸洗提，洗提液蒸发定容后，用电感耦合等离子体发射光谱仪快速测定 15 各稀土氧化物含量	化处理	行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响 2.电感耦合等离子体质谱法: 试料以硝酸溶解，在稀酸介质中，以氦离子体为离子化光源，直接进行质谱测定，测定是以内标法进行测定。
制样要求	试料粒径应小于 74 μm，试料应在 105℃预干燥 2h~4h，置于干燥器中，冷却至室温	试样研磨后在干燥箱内 105℃烘 1h，置于干燥器中，冷却至室温	试料粒径应小于 74 μm，试料应在 105℃预干燥 2h~4h，置于干燥器中，冷却至室温	试料粒径应小于 74 μm，试料应在 105℃预干燥 2h~4h，置于干燥器中，冷却至室温	试料粒径应小于 74 μm，试料在 105℃~110℃干燥 2h~4h，置于干燥器中冷却至室温	试料应在 105℃干燥 1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量
试验条件	见正文表 2	1.X-射线荧光光谱法:激发电压: 50KV, 激发电流 50mA, LiF200 晶, FC-SC 计数器联用, 真空光路。 2. 电感耦合等离子体发射光	略	略	略	略

		谱法:仪器最佳条件(不同仪器条件各异)				
仪器设备	电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)	1.X-射线荧光光谱法:X射线荧光光谱仪; 2. 电感耦合等离子体发射光谱法:电感耦合等离子体发射光谱仪	电感耦合等离子体质谱仪	顺序扫描型等离子体发射光谱仪,带液体进样雾化装置,计算机控制及数据处理系统。	电感耦合等离子体发射光谱仪:分辨率<0.006nm(200nm)氦等离子体光源	1. 电感耦合等离子体发射光谱法:电感耦合等离子体发射光谱仪 2. 电感耦合等离子体质谱法:电感耦合等离子体质谱仪
试剂材料	硫酸、盐酸、氢氟酸、硝酸,(1+1)王水,(5+95)硝酸各稀土元素标准溶液	1.X射线荧光光谱法:硝酸、盐酸、过氧化氢(30%)、偏钒酸铵;各稀土元素标准溶液 2. 电感耦合等离子体发射光谱法:过氧化氢(30%)、(1+1)盐酸、各稀土元素标准溶液	氢氧化钠、硝酸、过氧化氢、氢氟酸、硝酸(1+1)、各稀土元素标准溶液	过氧化钠、抗坏血酸、盐酸(分别为0.6mol/L、1.25 mol/L、3.5 mol/L)、硝酸1.25mol/L、氢氧化钠溶液(10g/L)、三乙醇胺溶液(5%)、EGTA溶液、酒石酸溶液、氧化镁溶液、各稀土元素标准溶液	过氧化钠、氢氧化钠、盐酸、硝酸、过氧化氢(30%)、高氯酸、硝酸(1+1)、盐酸(1+1)、盐酸(1+19)、过氧化钠洗液20g/L、氦气、各稀土元素标准溶液	过氧化氢(30%)、硝酸(1+1)、盐酸(1+1)、盐酸(1+19)各稀土元素标准溶液、氦气、氯化铟、氯化铯硝酸(1+49)
试验方法	将试料置于100mL聚四氟乙烯烧杯中用少	1.X射线荧光光谱法:将试料样品于100mL烧	将试料置于石墨坩埚中,加入过氧化钠,放入瓷坩埚中,于马弗	将试料置于刚玉坩埚中,过氧化钠碱熔,用加有三乙醇胺溶液及EGTA溶液	将试料置于镍坩埚中,加入氢氧化钠于750℃熔融,加入	1.电感耦合等离子体发射光谱法:将试料置于



	<p>量水润湿，加入 5mL 盐酸，4mL 氢氟酸，3mL 硝酸，2mL(1:1) 硫酸，置于控温电热板上蒸发至冒硫酸烟至近干，（若样品分解不完全，可在硫酸烟冒尽之前补加氢氟酸、硝酸继续蒸发）。取下稍冷，加入 10mL (1:1) 王水提取，在电热板上加热至溶液清亮，取下冷却。将溶液转入 100 毫升容量瓶，稀释至刻度，摇匀，备 ICP-MS 测定</p>	<p>杯中，5mL(1+1) 盐酸、少许过氧化氢加热溶解至清亮，蒸至近干，加入 5mL 钒内标溶液混匀，移取 0.3mL 试液，均匀平铺于滤纸片上，放置 20min，在红外灯下烘干待测； 2. 电感耦合等离子体发射光谱法：将试料样品于 100mL 烧杯中，20mL(1+1) 盐酸、0.5mL 过氧化氢加热溶解至清亮定容 100mL，稀释 10 倍待测。</p>	<p>炉中 750℃ 熔融，取出后加入 80mL 沸水提取，洗出坩埚，防止过夜，过滤，氢氧化钠溶液冲洗，而后用热硝酸溶液溶解沉淀，定容至 25mL，稀释 10 倍后 ICP-MS 直接测定。</p>	<p>的水提取，中速滤纸过滤，滤液弃去，用 20mL 热盐酸-过氧化氢溶液分次溶解于原烧杯中。再用 40mL 酒石酸溶液分次冲洗滤纸加入少许抗坏血酸。离子交换柱过柱，依次洗脱，先用硝酸溶液洗淋，再用 20mL 盐酸（1.25 mol/L）洗提 Al、Ca、Mg、U、Ti 等杂质元素，最后用 50mL 盐酸（3.5mol/L）洗提稀土元素，定容 50mL 容量瓶中，ICP 测定。</p>	<p>120mL 热水浸提，煮沸，中速滤纸过滤，氢氧化钠溶液冲洗沉淀 5-6 次，将沉淀连同滤纸移入原烧杯中，加入高氯酸和硝酸破坏滤纸和溶解沉淀，冒烟至小体积，取下，5mL 盐酸提取，至溶液清亮，定容 250mL，稀释 10 倍后 ICP-AES 测定</p>	<p>100mL 烧杯中，加入 3mL 水，6.5mL 盐酸，低温加热至完全溶解，蒸发至 5mL 左右，冷却，用水定容至 50mL 容量瓶中 2. 电感耦合等离子体质谱法：将试料置于 50mL 烧杯中，加入 5mL 水，5mL 硝酸，低温加热至完全溶解，蒸至近干，冷却，用水定容至 100mL 容量瓶中，分取 5mL 溶液至 50mL 容量瓶中，加入 0.5mL 内标溶液，定容待测</p>
试验结果						

试验有效性判断	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r
无法比对						

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

#### 四、实验方法及结果分析

本方法规定了电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中镧、铈等15项稀土元素量的方法，其适用于天然钒钛磁铁矿中镧、铈等15项稀土元素含量的测定，测定范围见表1。

表 1：各稀土元素的测定范围

元素	测定范围	元素	测定范围
	μg/g		μg/g
Y	0.06~500	Tb	0.01~50
La	0.04~500	Dy	0.01~100
Ce	0.09~1000	Ho	0.01~50
Pr	0.03~500	Er	0.01~50
Nd	0.05~500	Tm	0.01~50
Sm	0.01~200	Yb	0.01~50
Eu	0.008~100	Lu	0.008~50
Gd	0.01~100		

具体试验部分见《钒钛磁铁矿 镧、铈等15项稀土元素量的测定-电感耦合等离子体质谱法》正文部分。

#### 4.1 结果与讨论

##### 4.1.1 试料分解方法的选择

合理的前处理方法对准确地测定样品中各元素是至关重要的。本次选取 5 件不同矿区并具有代表性的钒钛磁铁矿作为试验样品,分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花

海堡凶、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚地区有代表性的矿区，采用多种溶样方法进行样品溶解实验，测定其稀土元素含量。通过结果比对，结合样品中铁、钛含量较高的特点，最终选择盐酸、氢氟酸，硝酸，硫酸混合酸溶对样品进行分解。

#### 4.1.2 仪器测定条件

表 2 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率 (W)	1400	扫描方式	跳峰
雾化器流量(L/min)	1.0	测量点/峰	3
冷却气流量(L/min)	16	重复测定次数	3
辅助气流量(L/min)	1.2	停留时间	10 ms/点
采样深度 (步)	88	扫描次数	40
采样锥/截取锥 (mm)	1.1/0.7	测量时间	60s

#### 4.1.3 测量模式的选择

ICP-MS 测量模式有很多种。在实际检测样品中，采用最多的是 STD 和 KED 两种模式。STD 模式灵敏度高，但会存在多原子离子干扰。ICP-MS 测定稀土元素时，干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素，其中多原子离子的干扰尤为严重，轻稀土元素的氧化物、氢氧化物对重稀土元素的干扰等，如  $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$  对  $^{157}\text{Gd}$ ， $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$  对  $^{151}\text{Eu}$ ， $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$  对  $^{146}\text{Nd}$  的干扰等；而 KED 模式引入碰撞气 He，虽然能降低甚至消除多原子离子干扰的功能，但会使灵敏度有很大程度的降低，由于在实际分析过程中发现，钷钽磁铁矿中的稀土元素并不高，特别是部分重稀土元素，含量在 0.X 微克/克，若采用 KED 模式会使结果的精密度大大降低。而钷钽磁铁矿中主要铁、钛含量较高，其次是钙、镁、铝、硅等元素，这些元素的质量数都不高，在测量过程中不对稀土元素造成干扰，综合考虑，采用 STD 模式对钷钽磁铁矿中的稀土元素进行测定。

#### 4.1.4 内标元素、同位素选择及质谱干扰

在 ICP—MS 分析中，内标元素对基体效应具有明显的补偿作用，并能有效地监控和校正分析信号的漂移。由于待测元素比较多，覆盖了中，重质量数，如果只选择一个内标，测试结果的准确性难以到达要求。根据内标元素的选择原则（待测样品中不含内标元素和质量数相接近），本文中选用  $^{103}\text{Rh}$  和  $^{185}\text{Re}$  作为内标元素。各测定元素选用

的内标元素见表 3。

表 3 分析同位素、内标及干扰校正

Analyte	IntStd	Corrections	Potential Tnterferengces
<sup>89</sup> Y	<sup>103</sup> Rh		
<sup>139</sup> La	<sup>185</sup> Re		
<sup>140</sup> Ce	<sup>185</sup> Re		
<sup>141</sup> Pr	<sup>185</sup> Re		
<sup>143</sup> Nd	<sup>185</sup> Re		
<sup>147</sup> Sm	<sup>185</sup> Re		Gd,CeO, BaO
<sup>153</sup> Eu	<sup>185</sup> Re		BaO
<sup>157</sup> Gd	<sup>185</sup> Re		PrO,NdO,CeO
<sup>159</sup> Tb	<sup>185</sup> Re		PrO,NdO,
<sup>163</sup> Dy	<sup>185</sup> Re		SmO,NdO
<sup>165</sup> Ho	<sup>185</sup> Re		SmO
<sup>166</sup> Er	<sup>185</sup> Re		SmO,NdO
<sup>169</sup> Tm	<sup>185</sup> Re		EuO
<sup>172</sup> Yb	<sup>185</sup> Re		Dy,SmO,NdO
<sup>175</sup> Lu	<sup>185</sup> Re		

注：干扰校正公式根据仪器型号及测定时的仪器条件会有不同。

## 五、主要试验（或验证）结果的分析、综述报告、技术经济论证，预期的经济效果等。

### 5.1 实验室内技术参数实验

#### 5.1.1 方法检出限

方法检出限是衡量分析方法分析质量极为重要的分析技术指标，它与仪器的测定灵敏度、精密度和仪器检出限有关外，还与测定溶液的空白值和方法的总稀释倍数有关。按照试验方法做样品全流程空白，在选定的工作条件下，以样品空白溶液平行测定 11 次，计算标准偏差（s），以 3s 计算得到方法检出限，结果见表 4，原始数据见原始数据见表 5、表 6。结果表明，本方法的方法检出限能满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 4 方法检出限

元素	测定范围	元素	测定范围
	μg/g		μg/g

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06~500	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.01~50
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04~500	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~100
CeO <sub>2</sub>	0.09~1000	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~50
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.03~500	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~50
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05~500	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~50
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~200	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~50
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008~100	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008~50
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~100		

表 5 检出限原始数据

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B-1	0.011	0.021	0.131	0.010	0.013	0.003	0.000
B-2	0.029	0.008	0.119	0.015	0.01	0.008	0.001
B-3	0.038	0.025	0.147	0.008	0.015	0.003	0.001
B-4	0.011	0.009	0.116	0.025	0.033	0.008	0.003
B-5	0.017	0.018	0.166	0.005	0.029	0.002	0.000
B-6	0.010	0.012	0.131	0.019	0.032	0.006	0.000
B-7	0.034	0.029	0.147	0.023	0.011	0.002	0.005
B-8	0.031	0.023	0.118	0.009	0.030	0.004	0.000
B-9	0.035	0.010	0.133	0.021	0.011	0.008	0.001
B-10	0.011	0.013	0.118	0.012	0.029	0.006	0.000
B-11	0.029	0.024	0.099	0.009	0.010	0.002	0.000

表 6 检出限原始数据

	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B-1	0.007	0	0.006	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001
B-2	0.005	0.004	0.006	-0.001	0.003	0.004	0.003	0.000
B-3	0.008	-0.001	0.003	0.005	-0.001	0.003	0.006	0.003
B-4	0.006	0.005	0.005	0.003	0.000	0.000	0.001	-0.002
B-5	0.002	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002	0.003
B-6	0.003	0.000	0.007	0.001	-0.001	0.005	0.001	-0.001
B-7	0.002	0.001	0.002	-0.003	0.005	0.001	0.001	-0.001
B-8	0.002	-0.002	0.001	0.000	-0.001	0.004	0.004	-0.001
B-9	0.007	0.001	0.005	0.001	-0.004	0.001	0.002	0.001
B-10	0.001	-0.001	0.001	0.005	-0.001	0.000	0.006	-0.001
B-11	0.008	0.000	0.002	0.000	0.005	0.000	0.001	0.001

### 5.1.2 方法精密度

本次选取不同矿区具有代表性的钕钽磁铁矿石样品 5 件作为试验样品。其中水平 A1~水平 A5 号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。分别称取 11 份，按照试验方法进行测定，

计算 11 次测定结果的相对标准偏差 (RSD %), 得到方法的精密度, 结果见表 7, 原始数据见表 8 至表 17。结果表明, 方法精密度 (RSD) 小于 8%, 本方法的分析精密度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 7 方法精密度 (RSD %)

样品 元素	A1	A2	A3	A4	A5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.33	2.51	3.07	3.63	3.03
CeO <sub>2</sub>	1.62	1.80	1.69	1.68	1.64
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	6.84	5.95	6.19	7.44	5.86
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.87	2.43	3.20	3.19	2.78
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.55	6.30	6.22	6.71	5.59
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.50	7.73	5.86	4.56	6.55
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.10	6.45	4.54	4.28	5.08
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	6.48	5.23	6.31	6.84	5.83
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44	5.95	6.64	6.97	6.42
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.19	3.11	3.08	2.70	3.48
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	3.67	3.79	3.30	3.55
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.47	3.60	3.50	3.34	3.61
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	3.26	2.82	2.92	3.11
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.45	5.39	4.14	3.87	4.53
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.28	2.00	2.30	2.14	2.24

表 8 精密度原始数据 (ug/g)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A1-1	21.37	20.98	48.23	7.37	37.17	8.02	2.79	6.46
A1-2	21.03	21.40	48.52	6.51	36.58	7.60	2.52	6.21
A1-3	20.89	20.90	50.00	7.36	37.35	8.46	2.49	6.22
A1-4	22.07	22.95	49.49	6.87	37.40	6.98	2.55	5.69
A1-5	21.22	22.49	48.15	7.65	37.73	7.61	2.75	6.46
A1-6	22.40	21.32	49.63	8.10	35.36	6.82	2.54	5.66
A1-7	21.49	21.27	48.75	7.27	34.37	7.80	2.32	6.16
A1-8	21.07	20.62	47.99	8.20	35.83	8.20	2.60	5.88
A1-9	21.93	21.47	49.97	7.50	37.31	7.58	2.70	6.48
A1-10	21.17	20.73	48.23	7.24	36.02	8.24	2.41	5.90
A1-11	21.82	21.36	49.71	6.92	37.12	7.87	2.59	6.45

表 9 精密度原始数据 (ug/g)

	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A1-1	1.01	4.65	0.81	1.83	0.26	1.25	0.19
A1-2	1.00	4.58	0.76	1.85	0.24	1.15	0.18
A1-3	1.03	5.43	0.74	1.73	0.25	1.23	0.18
A1-4	1.14	4.81	0.82	1.85	0.26	1.31	0.20

A1-5	1.09	4.71	0.75	1.76	0.24	1.24	0.19
A1-6	0.99	4.53	0.78	1.72	0.24	1.21	0.19
A1-7	1.03	4.28	0.79	1.89	0.26	1.25	0.18
A1-8	1.23	4.51	0.76	1.75	0.25	1.22	0.19
A1-9	1.07	5.00	0.79	1.89	0.26	1.23	0.19
A1-10	1.08	4.53	0.77	1.76	0.25	1.22	0.18
A1-11	1.06	4.67	0.79	1.81	0.26	1.26	0.19

表 10 精密度原始数据 (ug/g)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A2-1	37.12	34.83	82.63	11.56	53.93	10.38	4.81	9.81
A2-2	37.24	35.07	85.01	13.35	56.72	11.21	5.64	9.45
A2-3	37.91	35.73	83.93	11.97	54.27	11.68	5.78	8.92
A2-4	37.99	37.17	84.29	11.97	54.87	10.6	4.89	8.44
A2-5	39.2	36.02	87.4	12.96	55.74	10.51	4.76	8.83
A2-6	38.01	35.42	86.69	13.65	57.81	11.96	5.68	9.06
A2-7	36.92	35.2	82.53	13.57	53.68	11.05	4.81	8.30
A2-8	38.18	37.5	84.99	12.48	54.36	10.11	4.86	10.11
A2-9	37.67	35.93	84.33	11.96	54.52	11.57	4.97	9.77
A2-10	36.36	34.68	83.4	12.54	53.63	12.17	5.01	9.48
A2-11	37.48	35.74	83.9	11.9	54.24	10.51	4.85	9.76

表 11 精密度原始数据 (ug/g)

	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A2-1	1.60	7.67	1.32	3.06	0.44	2.37	0.34
A2-2	1.52	7.26	1.22	2.92	0.41	2.20	0.33
A2-3	1.61	6.61	1.31	3.07	0.46	2.31	0.36
A2-4	1.62	7.58	1.37	3.04	0.44	2.25	0.35
A2-5	1.71	7.60	1.27	2.99	0.42	2.22	0.35
A2-6	1.48	7.64	1.28	2.75	0.41	2.10	0.29
A2-7	1.46	6.78	1.27	2.78	0.43	2.31	0.33
A2-8	1.44	7.16	1.25	2.89	0.42	2.21	0.33
A2-9	1.60	6.46	1.30	3.01	0.44	2.30	0.34
A2-10	1.55	7.20	1.26	2.90	0.42	2.22	0.33
A2-11	1.59	7.42	1.30	2.99	0.44	2.29	0.34

表 12 精密度原始数据 (ug/g)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A3-1	22.14	25.38	54.35	7.33	30.87	5.80	2.86	5.39
A3-2	21.08	24.84	53.37	6.38	28.74	6.30	2.82	5.80
A3-3	21.88	26.32	54.61	7.50	30.41	6.47	2.60	5.48
A3-4	22.63	26.14	52.76	6.83	31.18	7.12	2.92	5.34
A3-5	22.08	24.60	55.55	7.83	30.48	6.81	3.01	5.12
A3-6	22.30	24.78	54.53	7.39	28.35	7.26	2.82	5.09
A3-7	21.38	26.08	54.88	6.98	29.07	6.85	2.75	5.23

A3-8	21.77	25.24	55.49	7.10	29.69	6.12	2.51	5.17
A3-9	22.67	24.24	53.69	7.90	30.92	6.37	2.70	4.89
A3-10	21.88	24.36	53.76	6.90	29.84	6.15	2.54	5.20
A3-11	22.55	26.11	55.41	7.36	30.76	6.34	2.61	5.36

表 13 精密度原始数据 (ug/g)

	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A3-1	0.92	4.32	0.78	1.87	0.29	1.62	0.23
A3-2	0.86	5.06	0.72	1.81	0.27	1.51	0.21
A3-3	0.89	4.46	0.81	1.90	0.30	1.61	0.22
A3-4	0.94	4.64	0.79	1.97	0.31	1.68	0.24
A3-5	1.02	4.34	0.76	1.83	0.29	1.60	0.24
A3-6	0.84	3.97	0.78	1.87	0.30	1.56	0.22
A3-7	0.81	4.27	0.78	1.69	0.29	1.59	0.22
A3-8	0.88	4.14	0.76	1.81	0.29	1.56	0.22
A3-9	0.92	4.31	0.79	1.88	0.30	1.63	0.23
A3-10	0.88	4.16	0.76	1.82	0.29	1.57	0.22
A3-11	0.91	4.29	0.79	1.87	0.30	1.62	0.23

表 14 精密度原始数据 (ug/g)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A4-1	19.13	18.88	42.86	5.91	23.86	4.81	2.16	4.39
A4-2	19.03	19.45	42.49	6.66	24.87	5.23	2.25	4.75
A4-3	19.16	19.62	42.14	5.44	23.08	4.20	2.20	4.39
A4-4	19.09	20.47	41.72	6.51	24.97	5.49	2.30	4.38
A4-5	18.80	18.59	43.77	5.43	23.14	5.05	2.16	4.23
A4-6	18.01	18.67	42.10	6.27	25.43	4.80	2.06	4.52
A4-7	18.38	20.72	42.91	6.32	23.86	4.82	2.31	4.68
A4-8	18.52	19.48	42.07	5.70	23.67	5.02	2.43	4.24
A4-9	19.08	20.07	43.36	6.38	24.40	5.17	2.19	4.68
A4-10	18.42	19.38	41.86	6.68	23.55	4.99	2.12	4.22
A4-11	19.18	20.18	43.58	5.91	24.52	5.20	2.20	4.39

表 15 精密度原始数据 (ug/g)

	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A4-1	0.75	3.6	0.66	1.59	0.24	1.37	0.19
A4-2	0.73	2.82	0.67	1.67	0.26	1.31	0.19
A4-3	0.72	3.70	0.65	1.57	0.25	1.38	0.21
A4-4	0.72	3.64	0.68	1.59	0.25	1.39	0.20
A4-5	0.73	3.47	0.63	1.51	0.23	1.30	0.21
A4-6	0.70	3.53	0.62	1.50	0.25	1.27	0.20
A4-7	0.81	3.29	0.65	1.64	0.24	1.37	0.20
A4-8	0.80	3.47	0.64	1.55	0.24	1.32	0.20
A4-9	0.85	3.58	0.66	1.60	0.25	1.36	0.21
A4-10	0.83	3.45	0.64	1.54	0.24	1.32	0.19
A4-11	0.75	3.59	0.66	1.61	0.25	1.37	0.20



表 16 精密度原始数据 (ug/g)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A5-1	29.69	25.18	62.08	8.65	40.16	8.35	2.86	7.44
A5-2	29.28	23.85	62.94	8.47	39.42	9.03	3.03	7.27
A5-3	28.63	24.99	63.98	8.15	37.90	9.75	2.83	7.35
A5-4	30.06	25.02	62.15	9.34	38.25	9.18	3.50	7.14
A5-5	29.29	25.63	62.09	8.34	37.99	9.09	2.89	7.29
A5-6	28.87	25.98	60.99	9.70	40.60	8.80	3.08	6.41
A5-7	30.77	26.15	62.26	9.07	37.94	9.15	3.08	7.19
A5-8	28.78	24.19	60.69	9.50	38.26	10.01	2.87	6.89
A5-9	29.97	25.19	63.19	8.85	37.83	9.38	2.98	6.45
A5-10	28.93	26.31	61.00	9.55	37.45	9.05	2.78	7.19
A5-11	29.82	25.06	62.87	8.81	39.63	8.33	2.97	7.41

表 17 精密度原始数据 (ug/g)

	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A5-1	1.14	6.11	1.00	2.43	0.35	1.84	0.28
A5-2	1.26	5.98	1.00	2.53	0.37	1.86	0.27
A5-3	1.21	5.25	0.99	2.30	0.35	1.79	0.25
A5-4	1.35	4.96	1.01	2.47	0.33	1.73	0.27
A5-5	1.27	6.09	0.97	2.43	0.35	1.78	0.25
A5-6	1.24	5.62	1.10	2.57	0.37	1.90	0.25
A5-7	1.15	5.86	1.05	2.36	0.34	1.86	0.28
A5-8	1.22	5.82	1.00	2.32	0.34	1.79	0.26
A5-9	1.27	6.06	1.04	2.41	0.36	1.86	0.27
A5-10	1.33	5.85	1.00	2.33	0.34	1.73	0.26
A5-11	1.37	6.03	1.03	2.40	0.35	1.85	0.25

### 5.1.3 方法准确度

由于现有的钒钛磁铁矿国家和行业标准物质均未对稀土元素进行定值，因此本研究通过标准回收试验来验证方法的准确度。试验选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿矿石样品 5 件作为试验样品进行加标回收实验。其中水平 A1~水平 A5 号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡凶、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。按照试验方法进行测定，计算回收率，结果见表 18，加标回收率在 93%~108% 之间，原始数据见表 19 和表 20。结果表明，本方法的分析准确度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 18 加标回收率 (%)

样品 元素	A1	A2	A3	A4	A5

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.35	101.2	97.25	104.56	96.25
CeO <sub>2</sub>	102.14	98.15	97.36	103.87	94.57
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	97.38	96.57	102.36	96.74	103.56
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104.20	103.74	97.58	105.20	95.41
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102.56	98.97	94.34	104.57	97.37
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.51	95.68	96.87	105.67	103.26
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.32	94.57	103.25	96.35	105.46
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	104.56	102.69	106.89	97.56	95.48
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103.86	105.86	98.87	95.42	106.54
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106.57	107.25	103.25	95.62	104.35
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96.54	98.56	102.87	104.85	103.57
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104.58	106.25	93.57	96.12	107.25
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.65	102.11	97.22	96.15	95.37
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106.78	104.37	95.87	94.53	103.57
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.25	95.61	103.58	105.41	97.45

表 19 样品测定 11 次的平均值

元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.41	35.75	25.28	19.59	25.23
CeO <sub>2</sub>	48.97	84.46	54.40	42.62	62.20
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	7.36	12.54	7.23	6.11	8.95
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.57	54.89	30.03	24.12	38.68
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.74	11.07	6.53	4.98	9.10
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.57	5.10	2.74	2.22	2.99
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.14	9.26	5.28	4.44	7.09
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1.07	1.56	0.90	0.76	1.25
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.70	7.22	4.36	3.47	5.78
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	1.29	0.77	0.65	1.02
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	2.95	1.85	1.58	2.41
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.43	0.29	0.25	0.35
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23	2.25	1.60	1.34	1.82

Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.34	0.23	0.20	0.26
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.50	37.64	22.03	18.80	29.46

表 20 加标量及加入后测定值

元素	标准加入量	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	121.06	136.18	124.58	120.48	124.28
CeO <sub>2</sub>	100	150.02	182.90	152.96	144.27	158.82
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	10	17.17	22.11	17.40	15.91	19.27
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	88.11	106.94	79.30	75.37	86.90
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	17.94	20.96	16.16	15.21	18.86
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	12.53	14.88	12.65	12.35	13.09
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	15.98	18.76	15.45	14.28	17.48
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	10	11.12	11.60	10.96	10.74	11.19
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	14.88	17.64	14.31	13.31	16.16
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10.83	11.38	10.80	10.62	11.06
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	11.74	12.91	11.90	11.66	12.50
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10.26	10.46	10.27	10.24	10.38
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	11.30	12.30	11.56	11.29	11.74
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10.20	10.35	10.22	10.19	10.27
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	71.12	85.99	72.82	69.82	78.71

## 5.2 实验室间精密度协作试验

试验选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿矿石样品 5 件作为协作试验样品。其中水平 A1~水平 A5 号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。共有 5 家实验室参与《钒钛磁铁矿 钒、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》精密度和正确度协作试验，实验室名称见表 21。

表 21 协作实验室

代码	协作试验单位	代码	协作试验单位
1	四川省地质矿产勘查开发局 成都综合岩矿测试中心	2	中国地质科学院矿产综合利用研究所
3	青海地质矿产测试应用中心	4	四川西冶检测科技有限公司

5	四川省冶金地质勘查局六〇 五大队		
---	---------------------	--	--

每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3-4 次，即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 2 位或 3 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004（ISO 5725—2:1994）《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》推荐的统计方法进行。

将收到共同试验数据按分析方法列表汇总，计算各水平的实验室单元标准差和单元平均值。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量  $h$  和  $k$  进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限  $r$  和再现性限  $R$ ，最终确定的  $r$ ， $R$ 。

### 5.2.1 协作实验统计结果

#### 5.2.1.1.1 $Y_2O_3$ 协作试验结果统计见表 22。

表 22  $Y_2O_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	4	5	5	5
总平均值	21.77	36.99	22.94	18.58	29.78
重复性标准差 (Sr)	0.81	0.93	0.81	0.49	0.86
再现性标准差 (SR)	1.17	0.89	1.45	1.11	1.95
重复性限 (r)	2.28	2.63	2.28	1.39	2.43
再现性限 (R)	3.30	2.52	4.09	3.14	5.53

1) 协作试验  $Y_2O_3$  原始数据见表 23， $Y_2O_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 23 协作试验  $Y_2O_3$  原始数据， ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

1	20.90	37.10	21.50	17.80	29.20
	21.90	37.60	21.60	17.50	28.50
	21.20	36.50	22.30	18.00	28.80
2	21.07	38.18	21.77	18.52	28.78
	21.93	37.67	22.67	19.08	29.97
	21.17	36.36	21.88	18.42	28.93
	21.82	37.48	22.55	19.18	29.82
3	20.67	37.44	23.47	18.30	29.47
	23.33	37.16	24.03	18.02	30.59
	22.35	37.30	21.65	17.88	31.43
	22.63	36.04	22.07	18.16	28.78
4	20.32	35.01	23.97	17.50	26.68
	22.27	35.63	22.41	17.06	28.43
	20.28	38.02	22.12	18.87	29.30
	19.69	37.30	21.62	17.87	26.93
5	22.86	39.03**	25.38	20.27	32.84
	23.05	41.72**	24.51	19.72	32.56
	22.70	41.45**	25.78	20.95	32.57
	23.57	41.13**	24.50	19.88	32.25
注：**表示该数据是离群值，不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/10<sup>-6</sup>)，结果分别见表 24、表 25。

表 24 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	21.33	3	37.07	3	21.80	3	17.77	3	28.83	3

2	21.50	4	37.42	4	22.22	4	18.80	4	29.38	4
3	22.25	4	36.98	4	22.80	4	18.09	4	30.07	4
4	20.64	4	36.49	4	22.53	4	17.83	4	27.84	4
5	23.04	4	40.83	4	25.04	4	20.20	4	32.55	4
平均值	21.75		37.76		22.88		18.54		29.73	

表 25 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.51	3	0.55	3	0.44	3	0.25	3	0.35	3
2	0.44	4	0.77	4	0.46	4	0.39	4	0.61	4
3	1.13	4	0.64	4	1.13	4	0.18	4	1.18	4
4	1.12	4	1.41	4	1.01	4	0.77	4	1.25	4
5	0.38	4	1.23	4	0.64	4	0.55	4	0.24	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 24 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 26，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 1，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 26 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.48	-0.42	-0.90	-0.80	-0.53
2	-0.30	-0.21	-0.57	0.22	-0.23
3	0.51	-0.46	-0.10	-0.48	0.16
4	-1.23	-0.75	-0.32	-0.74	-1.10
5	1.38	1.74**	1.66*	1.60*	1.56

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

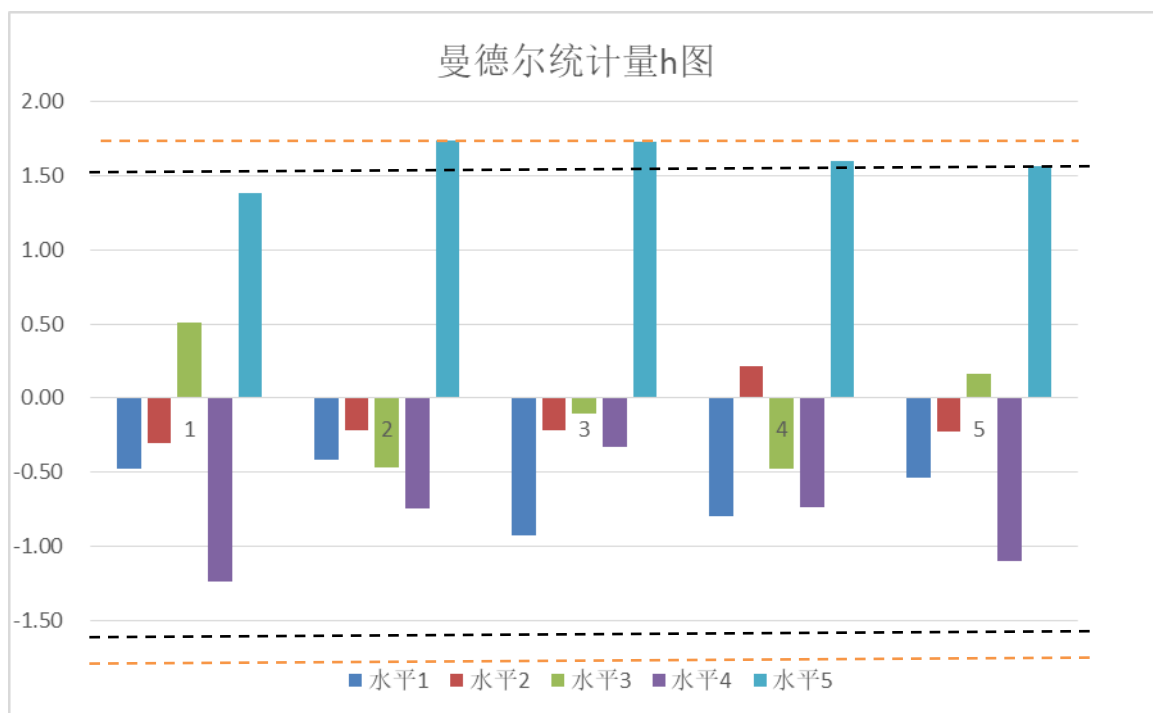


图 1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 1 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3、水平 4 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。水平 2 一个单元可以看作是离群值，该数据不参与后续计算。

对于表 25 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 27，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 2，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 27 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.50	0.44	0.43	0.41	0.33
2	0.50	0.70	0.52	0.72	0.65
3	1.27	0.58	1.28	0.34	1.26
4	1.27	1.29	1.15	1.44	1.33
5	0.43	1.12	0.73	1.03	0.26

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

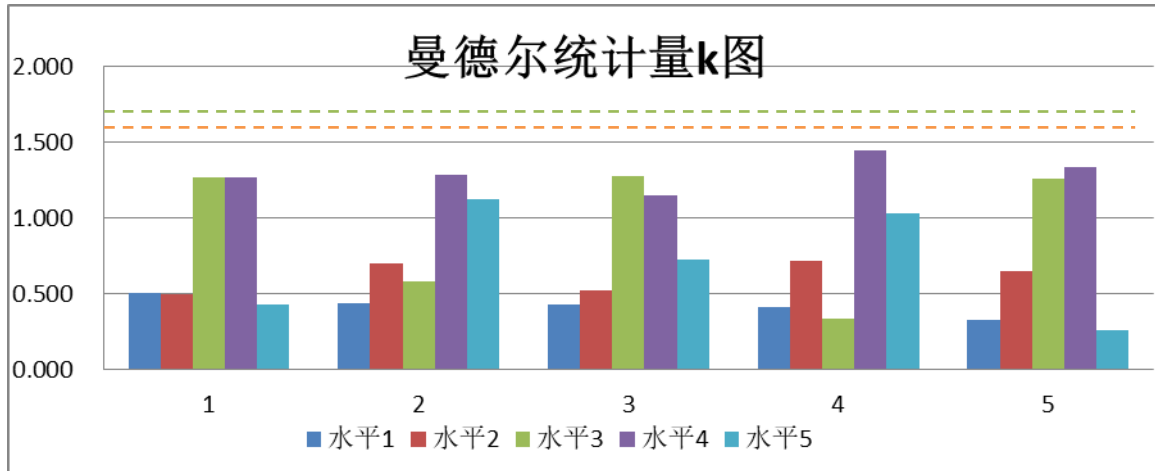


图 2 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 2 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 28。

表 28 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.41	0.41	0.41	0.52	0.45

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696，显著水平 5%时（歧离）C=0.598，\*表示该水平为歧离值。

从表 28 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

### 5.2.1.1.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

#### 1) 单元平均值和标准差的计算结果

将离群值剔除后试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ )，结果分别见表 29、表 30。

表 29 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	21.33	3	37.07	3	21.80	3	17.77	3	28.83	3
2	21.50	4	37.42	4	22.22	4	18.80	4	29.38	4
3	22.25	4	36.98	4	22.80	4	18.09	4	30.07	4



4	20.64	4	36.49	4	22.53	4	17.83	4	27.84	4
5	23.04	4			25.04	4	20.20	4	32.55	4
平均值	21.75		36.99		22.88		18.54		29.73	

表 30 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.51	3	0.55	3	0.44	3	0.25	3	0.35	3
2	0.44	4	0.77	4	0.46	4	0.39	4	0.61	4
3	1.13	4	0.64	4	1.13	4	0.18	4	1.18	4
4	1.12	4	1.41	4	1.01	4	0.77	4	1.25	4
5	0.38	4			0.64	4	0.55	4	0.24	4

## 2)一致性和离群性的检查

对于表 29 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 31，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 3，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 31 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.48	0.21	-0.90	-0.80	-0.53
2	-0.30	1.14	-0.57	0.22	-0.23
3	0.51	-0.01	-0.10	-0.48	0.16
4	-1.23	-1.29	-0.32	-0.74	-1.10
5	1.38		1.66*	1.60*	1.56

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

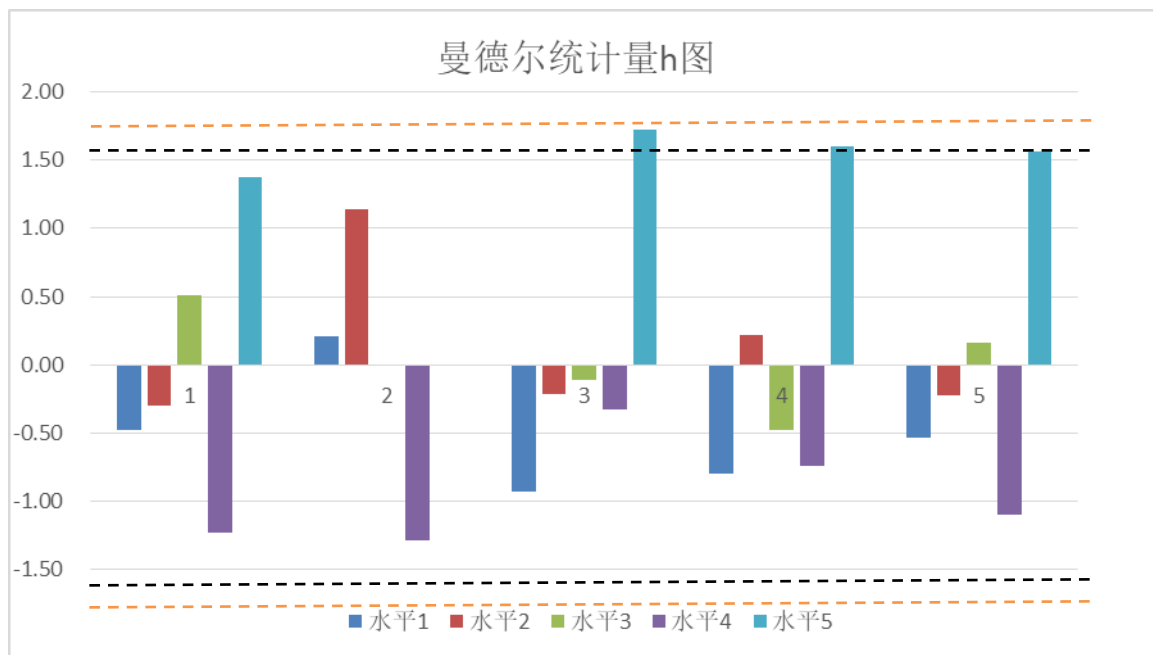


图 3 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 3 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3、水平 4 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 30 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 32，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 4，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 32 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.50	0.53	0.43	0.41	0.33
2	0.50	0.85	0.52	0.72	0.65
3	1.27	0.71	1.28	0.34	1.26
4	1.27	1.55 *	1.15	1.44	1.33
5	0.43		0.73	1.03	0.26

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

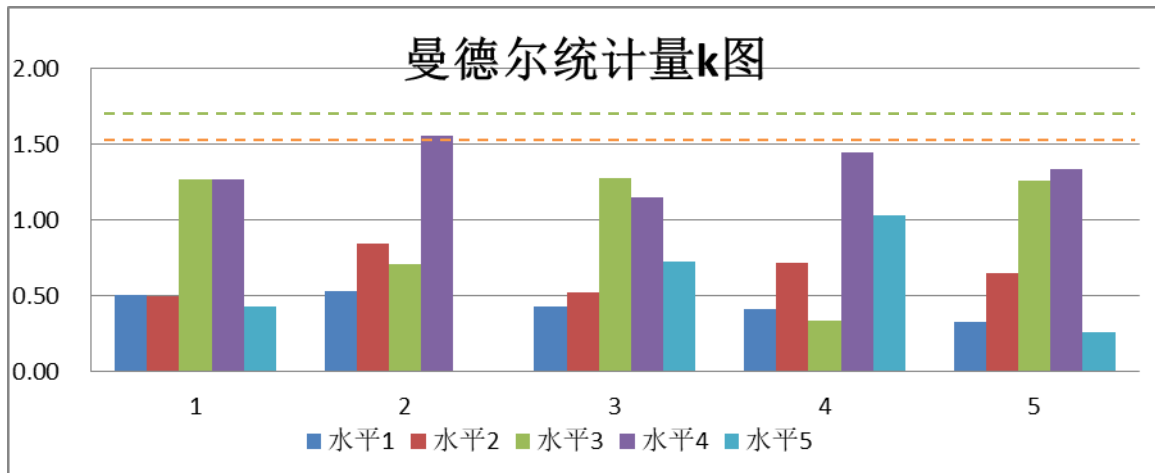


图 4 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 4 曼德尔统计量 k 值,表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值,但没有离群值,该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性,统计结果见表 33。

表 33 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.41	0.60*	0.41	0.52	0.45

注: 显著水平 1%(离群)时 C=0.696, 显著水平 5%时(歧离) C=0.598, \*表示该水平为歧离值。

从表 33 可见, Cochran 法检验表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值,但没有离群值,该歧离值仍然参与后续计算。

### 3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 34 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	4	5	5	5
$s_r^2$	0.65	0.87	0.65	0.24	0.74
$s_{L2}$	0.71	-0.07	1.44	0.99	3.08
$s_{R2}$	1.36	0.79	2.09	1.23	3.82
$\hat{m}$	21.77	36.99	22.94	18.58	29.78
$s_{rj}$	0.81	0.93	0.81	0.49	0.86

$S_{Rj}$	1.17	0.89	1.45	1.11	1.95
----------	------	------	------	------	------

5.2.1.2  $\text{La}_2\text{O}_3$  协作试验结果统计见表 35。

表 35  $\text{La}_2\text{O}_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	19.69	33.65	23.79	19.34	25.13
重复性标准差 (Sr)	0.91	0.89	0.83	0.52	0.71
再现性标准差 (SR)	1.83	2.96	2.07	1.31	1.15
重复性限 (r)	2.58	2.51	2.34	1.48	2.02
再现性限 (R)	5.19	8.38	5.87	3.70	3.26

1) 协作试验  $\text{La}_2\text{O}_3$  原始数据见表 36,  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 36 协作试验  $\text{La}_2\text{O}_3$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	16.20	31.90	21.60	17.60	23.10
	17.30	31.50	21.30	17.20	23.50
	17.80	31.10	21.10	17.40	24.20
2	20.62	37.50	25.24	19.48	24.19
	21.47	35.93	24.24	20.07	25.19
	20.73	34.68	24.36	19.38	26.31
	21.36	35.74	26.11	20.18	25.06
3	21.03	36.12	25.93	19.74	25.16
	20.38	36.64	26.70	20.90	26.70
	21.67	37.93	24.51	21.54	26.83
	21.29	36.25	25.03	21.29	26.58
4	20.47	29.68	22.10	19.11	25.18
	18.14	31.65	22.78	18.40	23.45

	21.28	29.37	20.71	18.34	24.59
	20.34	29.68	21.16	19.16	25.19
5	19.20	32.91	25.73	19.68	25.70
	18.55	34.37	24.09	19.27	25.88
	19.25	33.22	25.02	19.97	25.53
	16.96	33.14	24.21	18.81	25.06

### 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数( $w/10^{-6}$ )，结果分别见表 37、表 38。

表 37 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	17.10	3	31.50	3	21.33	3	17.40	3	23.60	3
2	21.05	4	35.96	4	24.99	4	19.78	4	25.19	4
3	21.09	4	36.74	4	25.54	4	20.87	4	26.32	4
4	20.06	4	30.10	4	21.69	4	18.75	4	24.60	4
5	18.49	4	33.41	4	24.76	4	19.43	4	25.54	4
平均值	19.56		33.54		23.66		19.25		25.05	

表 38 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.82	3	0.40	3	0.25	3	0.20	3	0.56	3
2	0.43	4	1.16	4	0.87	4	0.41	4	0.87	4
3	0.54	4	0.83	4	0.97	4	0.80	4	0.78	4
4	1.34	4	1.05	4	0.93	4	0.44	4	0.82	4
5	1.07	4	0.65	4	0.77	4	0.50	4	0.35	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 37 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 39，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 5，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 39 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-1.49	-0.76	-1.23	-1.51	-1.49
2	0.78	0.82	0.60	0.34	0.06
3	0.81	1.09	0.88	1.19	1.17
4	0.21	-1.25	-1.05	-0.46	-0.51
5	-0.69	-0.08	0.49	0.07	0.41

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值。

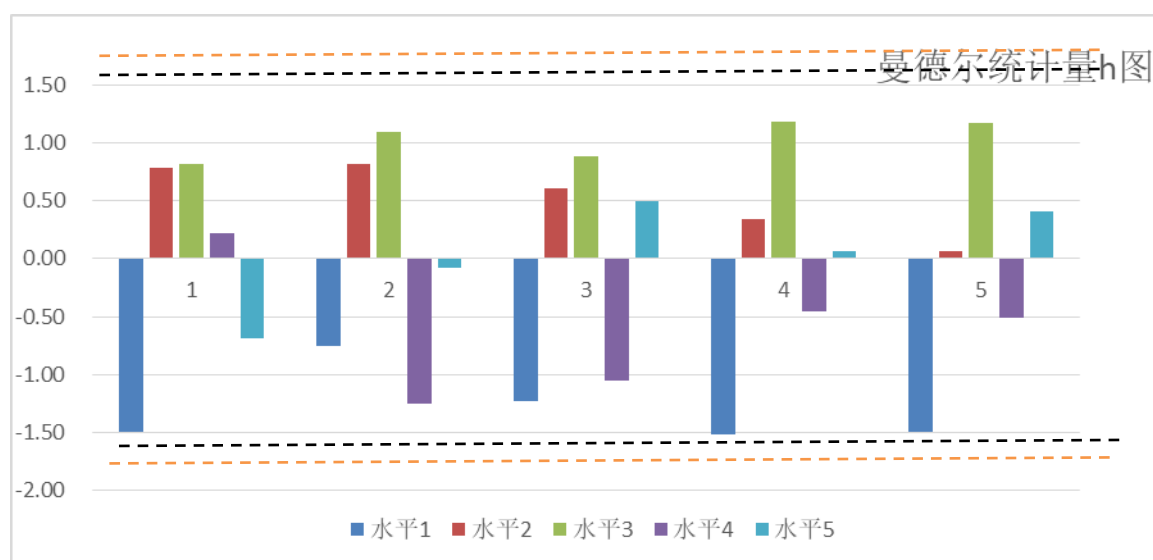


图 5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 5 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值与离群值。

对于表 38 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 40，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 6，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 40 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1					
2					
3					
4					
5					

1	0.70	0.36	0.24	0.30	0.61
2	0.43	1.21	0.97	0.71	1.11
3	0.54	0.86	1.08	1.40	0.99
4	1.33	1.09	1.04	0.78	1.04
5	1.06	0.68	0.85	0.89	0.45

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

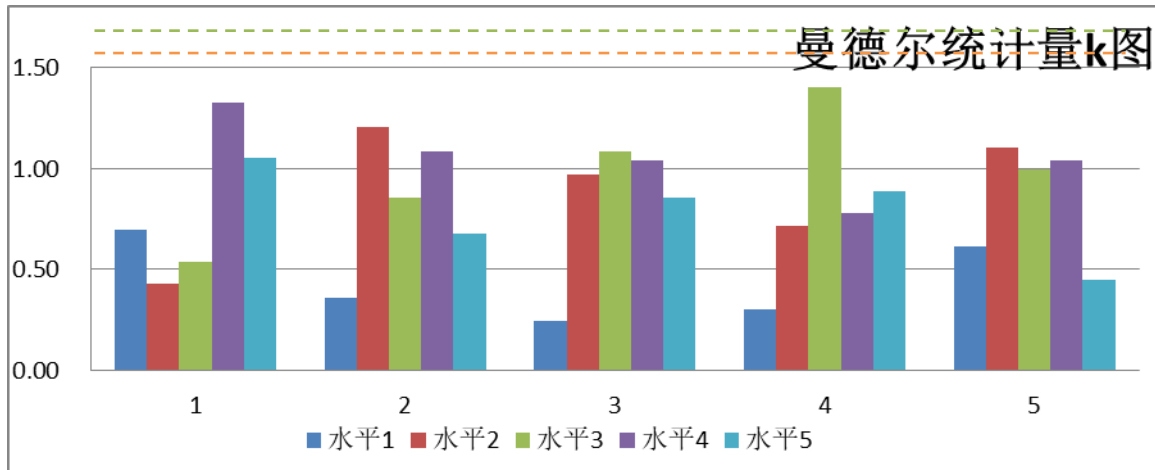


图 6 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 6 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值与离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 41。

表 41 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.44	0.36	0.29	0.49	0.31

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5% 时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 41 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 42 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.83	0.78	0.68	0.27	0.51

$s_{L2}$	2.53	7.98	3.62	1.43	0.82
$s_{R2}$	3.36	8.77	4.30	1.71	1.33
$\hat{m}$	19.69	33.65	23.79	19.34	25.13
$s_{rj}$	0.91	0.89	0.83	0.52	0.71
$s_{Rj}$	1.83	2.96	2.07	1.31	1.15

5.2.1.3  $\text{CeO}_2$  协作试验结果统计见表 43。

表 43  $\text{CeO}_2$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	49.88	83.15	54.77	43.45	63.24
重复性标准差 (Sr)	1.51	2.18	1.45	1.32	1.46
再现性标准差 (SR)	1.84	2.15	2.21	1.24	2.01
重复性限 (r)	4.29	6.17	4.11	3.75	4.14
再现性限 (R)	5.21	6.10	6.25	3.51	5.70

1) 协作试验  $\text{CeO}_2$  原始数据见表 44,  $\text{CeO}_2$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 44 协作试验  $\text{CeO}_2$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	47.40	83.00	51.70	44.60	63.80
	48.50	82.90	51.80	43.50	63.10
	49.60	82.90	51.20	43.40	65.30
2	47.99	84.99	55.49	42.07	60.69
	49.97	84.33	53.69	43.36	63.19
	48.23	83.4	53.76	41.86	61.00
	49.71	83.9	55.41	43.58	62.87
3	49.73	82.78	54.81	44.64	62.02
	50.43	83.77	56.79	42.66	62.72



	50.29	84.90	54.39	42.38	61.87
	47.75	85.47	56.65	44.22	62.44
4	52.36	81.57	53.86	41.35	59.83
	50.19	87.23	55.93	44.84	62.09
	50.31	78.00	55.83	45.02	64.01
	54.69	83.5	53.21	42.23	64.07
5	51.27	81.03	59.47	44.78	67.61
	49.34	85.24	54.81	43.65	66.77
	51.80	81.07	57.26	45.52	64.11
	48.16	79.92	54.55	41.93	64.02

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数( $w/10^{-6}$ )，结果分别见表 45、表 46。

表 45 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	48.50	3	82.933	3	51.57	3	43.83	3	64.07	48.50
2	48.98	4	84.16	4	54.59	4	42.72	4	61.94	48.98
3	49.55	4	84.23	4	55.66	4	43.47	4	62.26	49.55
4	51.89	4	82.58	4	54.71	4	43.36	4	62.50	51.89
5	50.14	4	81.81	4	56.52	4	43.97	4	65.62	50.14
平均值	49.81		83.14		54.61		43.47		63.28	49.81

表 46 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	1.10	3	0.06	3	0.32	3	0.67	3	1.12	3

2	1.01	4	0.67	4	1.00	4	0.88	4	1.27	4
3	1.24	4	1.20	4	1.24	4	1.12	4	0.39	4
4	2.12	4	3.85	4	1.38	4	1.85	4	2.00	4
5	1.69	4	2.34	4	2.32	4	1.56	4	1.84	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 45 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 47，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 7，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 47 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-1.05	-0.21	-1.71*	0.78	0.53
2	-0.69	0.96	-0.10	-1.49	-0.84
3	-0.25	1.03	0.48	0.05	-0.63
4	1.53	-0.55	-0.03	-0.18	-0.48
5	0.20	-1.28	0.94	1.06	1.54

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值。

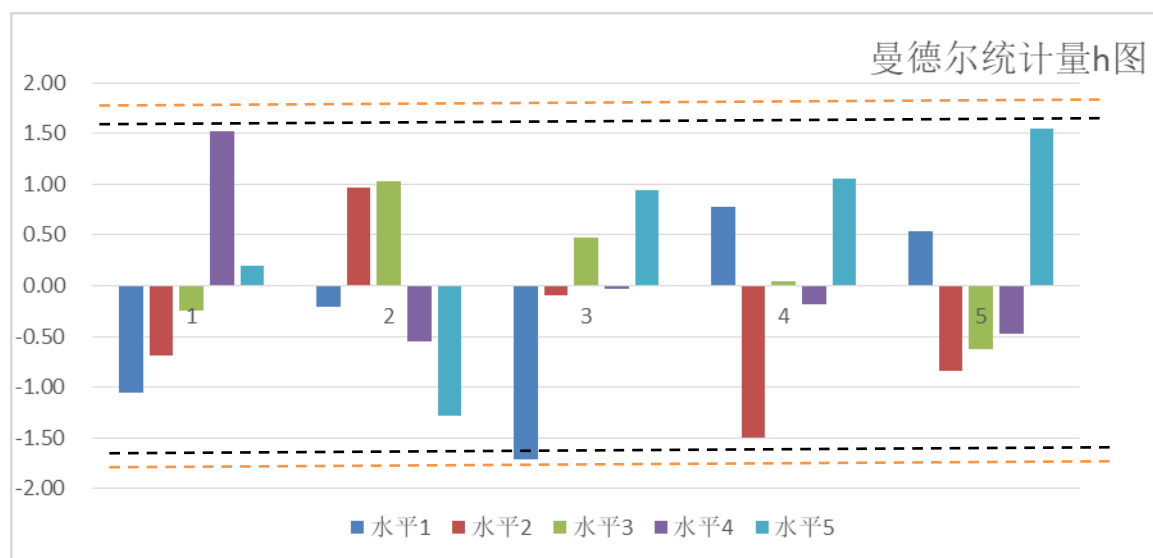


图 7 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 7 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 46 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 48，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 8，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 48 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.57	0.02	0.18	0.40	0.60
2	0.61	0.29	0.63	0.61	0.79
3	0.74	0.51	0.79	0.78	0.24
4	1.27	1.63 *	0.88	1.28	1.24
5	1.02	0.99	1.47	1.08	1.14

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

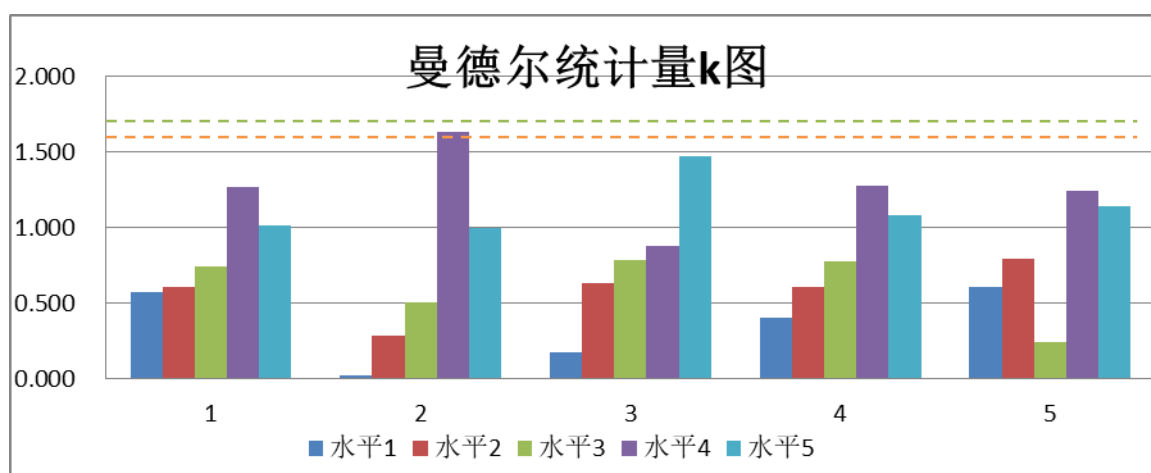


图 8 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 8 曼德尔统计量 k 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 49。

表 49 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.40	0.67 *	0.54	0.41	0.39

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5% 时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 49 可见, Cochran 法检验表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值, 但没有离群值, 该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 50 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	2.30	4.76	2.11	1.76	2.14
$s_{L2}$	1.10	-0.11	2.50	-0.22	1.91
$s_{R2}$	3.39	4.64	4.62	1.54	4.06
$\hat{m}$	49.88	83.15	54.77	43.45	63.24
$s_{rj}$	1.51	2.18	1.45	1.32	1.46
$s_{Rj}$	1.84	2.15	2.15	1.24	2.01

5.2.1.4 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 协作试验结果统计见表 51。

表 51 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	7.48	11.74	7.22	5.97	8.98
重复性标准差 (Sr)	0.33	0.28	0.30	0.29	0.36
再现性标准差 (SR)	0.37	0.40	0.47	0.34	0.42
重复性限 (r)	0.94	0.79	0.86	0.82	1.03
再现性限 (R)	1.04	1.14	1.32	0.97	1.18

1) 协作试验 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 原始数据见表 52, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 52 协作试验 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	7.16	11.80	6.73	5.61	8.78

	7.22	11.50	6.61	5.60	9.00
	7.39	11.60	6.66	5.73	8.53
2	8.2	12.48	7.1	5.7	9.50
	7.5	11.96	7.9	6.38	8.85
	7.24	12.54	6.9	6.68	9.55
	6.92	11.9	7.36	5.91	8.81
3	7.28	11.64	7.50	6.03	9.18
	7.40	11.95	7.34	5.94	9.12
	7.42	11.44	7.08	6.39	8.68
	7.14	11.79	7.43	6.34	8.82
4	7.52	11.09	7.21	5.44	8.28
	7.41	11.22	7.25	5.61	8.58
	7.52	11.87	6.59	5.98	9.38
	7.37	11.22	6.67	5.97	8.38
5	8.24	11.74	8.01	6.27	9.67
	7.74	12.08	7.51	5.93	9.54
	8.15	11.83	7.89	6.21	9.07
	7.31	11.46	7.39	5.69	8.99

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/10<sup>-6</sup>)，结果分别见表 53、表 54。

表 53 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	7.26	3	11.633	3	6.67	3	5.65	3	8.77	3
2	7.47	4	12.22	4	7.32	4	6.17	4	9.18	4
3	7.31	4	11.71	4	7.34	4	6.18	4	8.95	4

4	7.46	4	11.35	4	6.93	4	5.75	4	8.66	4
5	7.86	4	11.78	4	7.70	4	6.02	4	9.32	4
平均值	7.47		11.74		7.19		5.95		8.97	

表 54 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.12	3	0.15	3	0.06	3	0.07	3	0.24	3
2	0.54	4	0.34	4	0.43	4	0.44	4	0.40	4
3	0.13	4	0.21	4	0.18	4	0.22	4	0.24	4
4	0.08	4	0.35	4	0.35	4	0.27	4	0.50	4
5	0.43	4	0.26	4	0.30	4	0.27	4	0.34	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 53 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 55，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 9，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 55 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.95	-0.35	-1.38	-1.33	-0.78
2	-0.06	1.51	0.25	0.82	0.70
3	-0.72	-0.12	0.30	0.85	-0.12
4	-0.11	-1.25	-0.72	-0.90	-1.20
5	1.60*	0.12	1.21	0.23	1.21

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值。

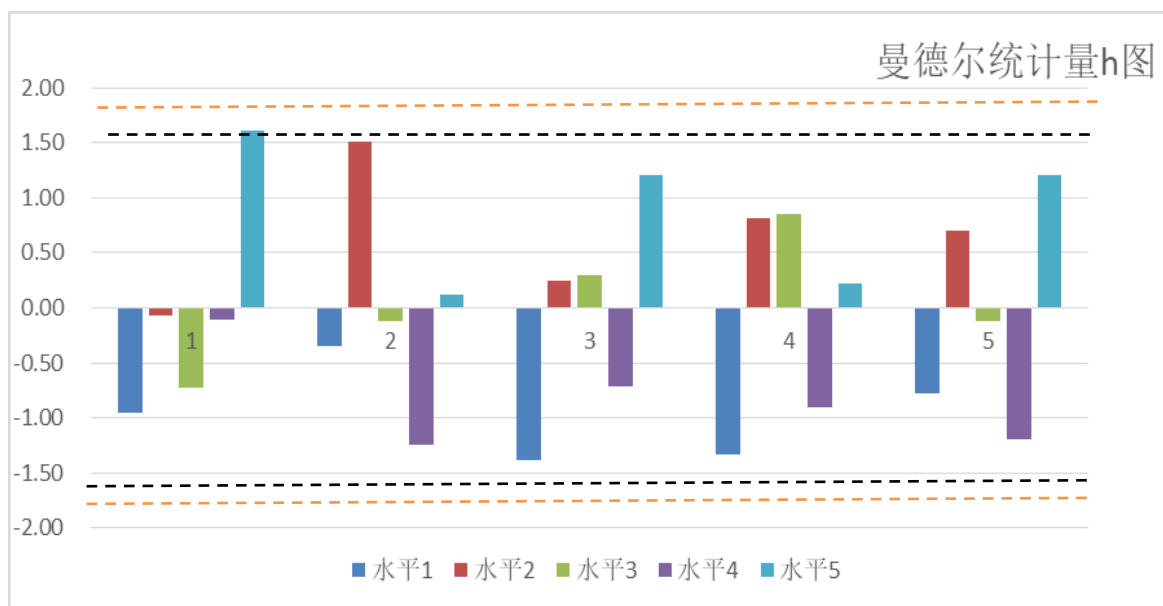


图 9 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量 h

图 9 曼德尔统计量 h 值,表明水平 1 的一个单元可以看作是歧离值,但没有离群值,该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 54 中的数据,计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 56,作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 10,图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 56 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.29	0.43	0.16	0.20	0.51
2	1.51	1.10	1.32	1.41	1.01
3	0.36	0.70	0.55	0.71	0.60
4	0.21	1.15	1.06	0.85	1.25
5	1.19	0.85	0.90	0.86	0.85

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ , 显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ , \*表示该水平为歧离值。

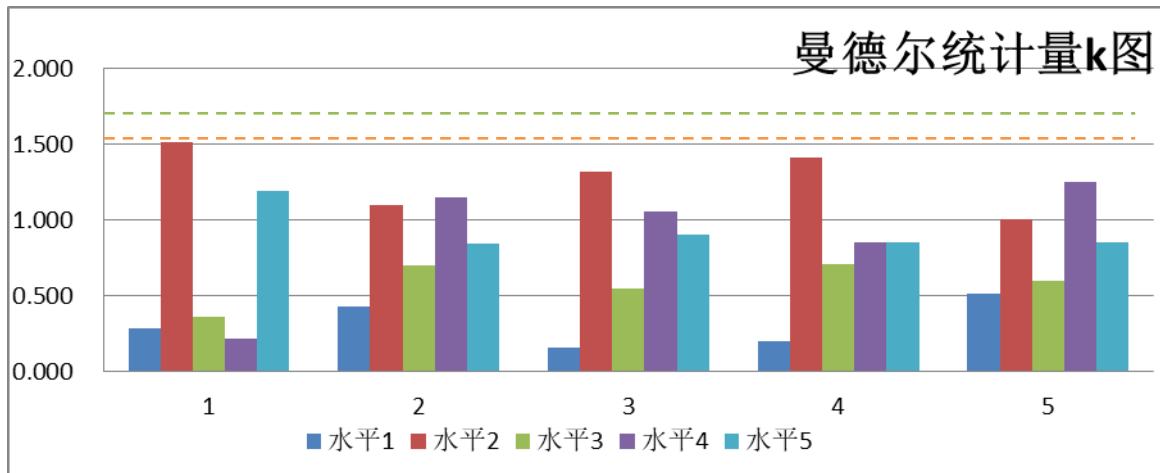


图 10 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 10 曼德尔统计量 k 值，表明数据中没有歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 57。

表 57 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.57	0.33	0.43	0.50	0.39

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696，显著水平 5%时(歧离) C=0.598，\*表示该水平为歧离值。

从表 57 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 58 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.11	0.08	0.09	0.08	0.13
$s_L^2$	0.03	0.08	0.12	0.03	0.04
$s_R^2$	0.14	0.16	0.22	0.12	0.17
$\hat{m}$	7.48	11.74	7.22	5.97	8.98
$s_{rj}$	0.33	0.28	0.30	0.29	0.36
$s_{Rj}$	0.37	0.40	0.47	0.34	0.42

5.2.1.5 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 59。



表 59 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	36.87	52.49	30.61	24.65	39.26
重复性标准差 (Sr)	0.88	1.17	0.60	0.72	1.43
再现性标准差 (SR)	1.63	2.58	1.43	1.62	1.87
重复性限 (r)	2.50	3.31	1.71	2.04	4.04
再现性限 (R)	4.61	7.29	4.05	4.60	5.29

1) 协作试验 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 60, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 60 协作试验 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	37.80	57.30	30.70	25.00	41.90
	38.00	55.80	30.40	25.50	42.00
	38.70	55.80	30.30	25.80	40.90
2	35.83	54.36	29.69	23.67	38.26
	37.31	54.52	30.92	24.40	37.83
	36.02	53.63	29.84	23.55	37.45
	37.12	54.24	30.76	24.52	39.63
3	36.82	49.14	29.38	23.48	38.11
	36.44	49.78	29.77	22.45	39.90
	35.80	51.32	29.89	22.32	36.57
	34.90	51.06	29.25	23.74	37.72
4	35.48	52.18	29.05	24.19	36.60
	34.53	51.42	30.01	24.05	39.29
	35.36	49.98	29.88	23.85	38.52
	35.80	52.00	28.61	24.58	40.52

5	40.44	50.28	32.10	28.23	42.47
	37.23	53.27	33.85	26.66	40.68
	39.01	52.20	32.65	27.13	39.70
	38.04	48.99	31.97	25.30	37.82

### 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/10<sup>-6</sup>)，结果分别见表 61、表 62。

表 61 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	38.17	3	56.300	3	30.47	3	25.43	3	41.60	3
2	36.57	4	54.19	4	30.30	4	24.04	4	38.29	4
3	35.99	4	50.33	4	29.57	4	23.00	4	38.07	4
4	35.29	4	51.40	4	29.39	4	24.17	4	38.73	4
5	38.68	4	51.19	4	32.64	4	26.83	4	40.17	4
平均值	36.94		52.68		30.47		24.69		39.37	

表 62 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.47	3	0.87	3	0.21	3	0.40	3	0.61	3
2	0.75	4	0.39	4	0.63	4	0.50	4	0.95	4
3	0.84	4	1.04	4	0.31	4	0.71	4	1.38	4
4	0.54	4	1.00	4	0.67	4	0.31	4	1.64	4
5	1.38	4	1.92	4	0.86	4	1.21	4	1.94	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 61 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 63，作图来说明统计

量值的情况。曼德尔统计量  $h$  见图 11，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 63 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.90	1.53	-0.01	0.53	1.58*
2	-0.21	0.68	-0.13	-0.42	-0.65
3	-0.62	-0.87	-0.69	-1.12	-0.79
4	-1.10	-0.44	-0.84	-0.33	-0.35
5	1.25	-0.52	1.67*	1.48	0.61

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值。

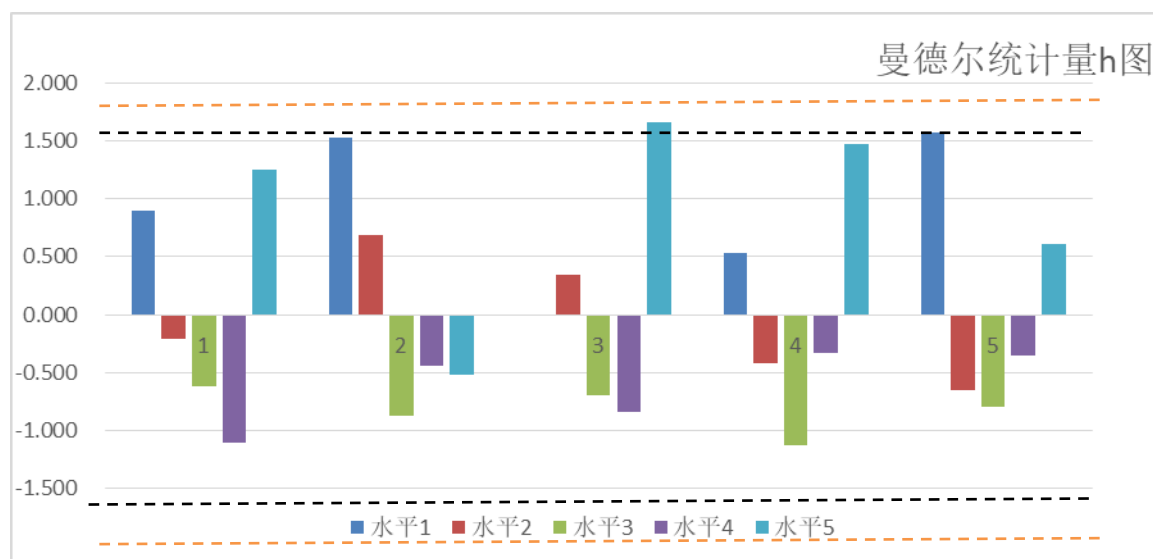


图 11 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量  $h$

图 11 曼德尔统计量  $h$  值，表明水平 3、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 62 中的数据，计算得到曼德尔  $k$  一致统计量的值见表 64，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量  $k$  见图 12，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 64 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.43	0.58	0.28	0.44	0.34

2	0.78	0.30	0.96	0.63	0.61
3	0.87	0.81	0.47	0.90	0.89
4	0.56	0.77	1.02	0.39	1.06
5	1.44	1.49	1.31	1.54*	1.25

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

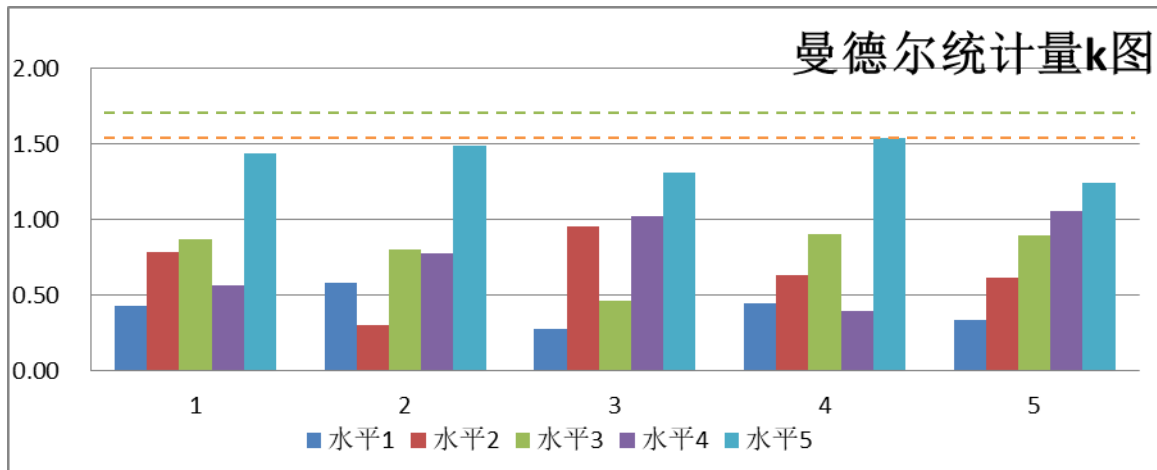


图 12 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 12 曼德尔统计量 k 值，表明水平 4 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 65。

表 65 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.52	0.35	0.43	0.59	0.39

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 65 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 66 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.78	1.37	0.36	0.52	2.04

$s_{L2}$	1.88	5.27	1.68	2.12	1.46
$s_{R2}$	2.65	6.64	2.04	2.64	3.49
$\hat{m}$	36.87	52.49	30.48	24.65	39.26
$s_{rj}$	0.88	1.17	0.60	0.72	1.43
$s_{Rj}$	1.63	2.58	1.43	1.62	1.87

5.2.1.6 .1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 67。

表 67 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	4
总平均值	7.70	11.20	6.20	4.94	9.29
重复性标准差 (Sr)	0.21	0.57	0.16	0.13	0.45
再现性标准差 (SR)	0.50	0.69	0.26	0.24	0.40
重复性限 (r)	0.59	1.62	0.46	0.37	1.28
再现性限 (R)	1.41	1.94	0.74	0.67	1.12

1) 协作试验 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 68, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 68 协作试验 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	8.12	12.10	6.34	5.14	9.84**
	8.28	11.90	6.32	5.15	9.77**
	8.27	12.10	6.30	5.34	10.20**
2	8.20	10.11	6.12	5.02	10.01
	7.58	11.57	6.37	5.17	9.38
	8.24	12.17	6.15	4.99	9.05
	7.87	10.51	6.34	5.20	8.33
3	7.73	11.47	6.62	5.09	9.21
	8.14	11.09	6.54	4.86	9.28

	8.05	11.58	6.33	4.63	9.58
	7.84	11.59	6.28	4.93	9.40
4	7.34	10.21	6.18	4.81	9.82
	7.70	11.14	6.44	4.85	8.60
	7.29	10.53	6.17	5.07	9.59
	7.47	11.71	5.79	4.96	9.13
5	7.00	10.49	5.96	4.61	9.41
	7.04	11.00	5.79	4.60	9.26
	7.31	11.12	5.93	4.78	9.21
	6.88	10.44	5.80	4.62	9.32
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 69、表 70。

表 69 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	8.22	3	12.03	3	6.32	3	5.21	3	9.94	3
2	7.97	4	11.09	4	6.25	4	5.10	4	9.19	4
3	7.94	4	11.43	4	6.44	4	4.88	4	9.37	4
4	7.45	4	10.90	4	6.15	4	4.92	4	9.29	4
5	7.06	4	10.76	4	5.87	4	4.65	4	9.30	4
平均值	7.73		11.24		6.20		4.95		9.42	

表 70 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$

1	0.09	3	0.12	3	0.02	3	0.11	3	0.23	3
2	0.31	4	0.95	4	0.13	4	0.11	4	0.70	4
3	0.19	4	0.24	4	0.16	4	0.19	4	0.16	4
4	0.18	4	0.67	4	0.27	4	0.12	4	0.54	4
5	0.18	4	0.35	4	0.09	4	0.09	4	0.09	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 69 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 71，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 13，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 71 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.11	1.63*	0.56	1.27	1.84**
2	0.58	-0.22	0.21	0.73	-0.66
3	0.51	0.46	1.13	-0.28	-0.07
4	-0.54	-0.60	-0.25	-0.07	-0.35
5	-1.38	-0.86	-1.52	-1.34	-0.30

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

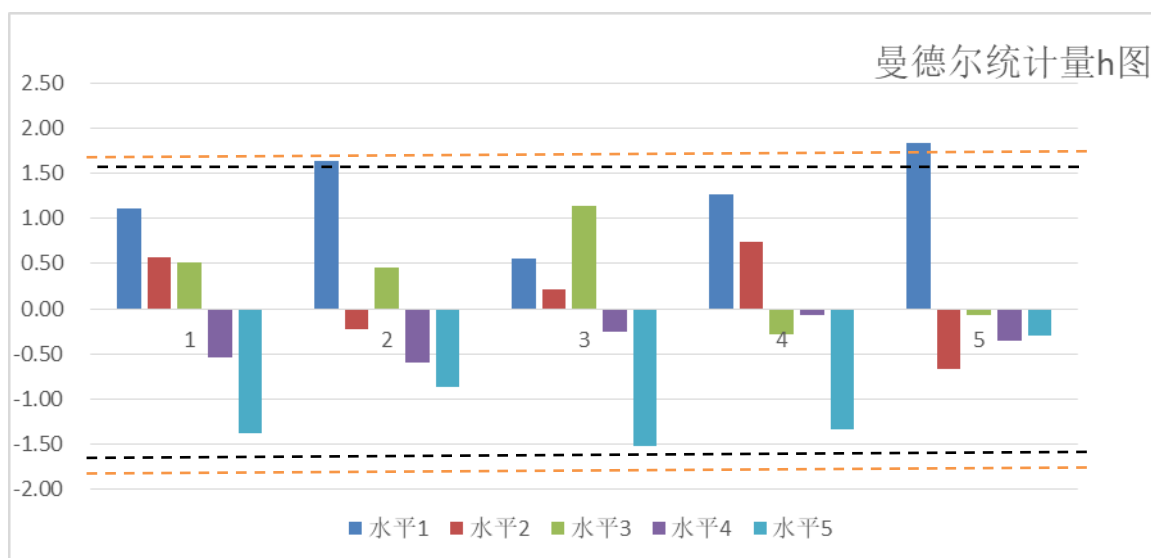


图 13 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 13 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群

值，该歧离值仍然参与后续计算。水平 5 的一个单元可以看作是离群值，该离群值不再参与后续计算。

对于表 70 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 72，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 14，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 72 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.34	0.16	0.10	0.68	0.43
2	1.36	1.53*	0.73	0.74	1.50
3	0.83	0.38	0.94	1.34	0.35
4	0.81	1.08	1.52	0.82	1.16
5	0.80	0.56	0.51	0.61	0.19

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

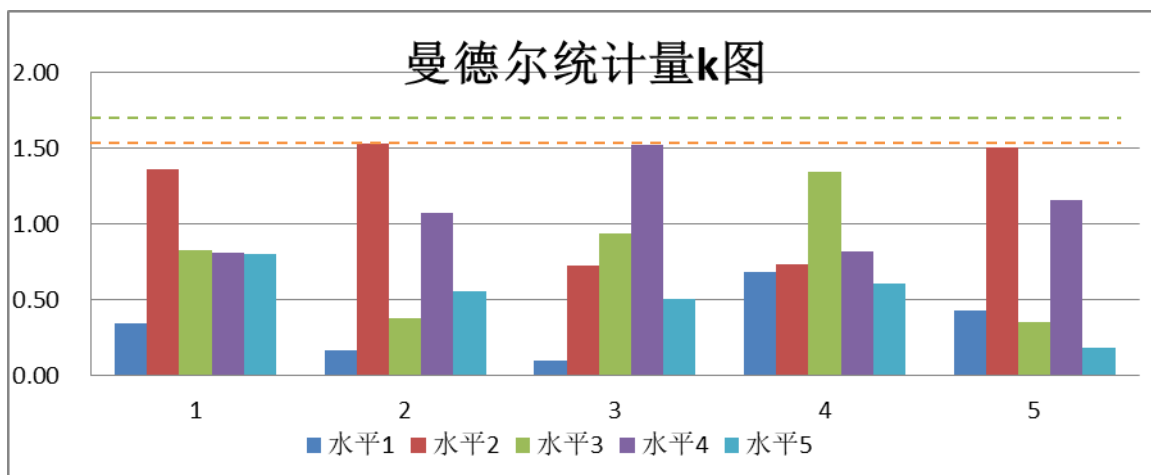


图 14 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 14 曼德尔统计量 k 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 73。

表 73 柯克伦检验结果



实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.47	0.59	0.58	0.45	0.56

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696, 显著水平 5%时 (歧离) C=0.598, \*表示该水平为歧离值。

从表 73 可见, Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

### 5.2.1.6.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

1) 将离群值剔除后试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 74、表 75。

表 74 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	8.22	3	12.03	3	6.32	3	5.21	3		
2	7.97	4	11.09	4	6.37	4	5.10	4	9.19	4
3	7.94	4	11.43	4	6.44	4	4.88	4	9.37	4
4	7.45	4	10.90	4	6.15	4	4.92	4	9.29	4
5	7.06	4	10.76	4	5.87	4	4.65	4	9.30	4
平均值	7.73		11.24		6.23		4.95		9.29	

表 75 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.09	3	0.12	3	0.02	3	0.11	3		
2	0.31	4	0.95	4	0.13	4	0.11	4	0.70	4
3	0.19	4	0.24	4	0.16	4	0.19	4	0.16	4
4	0.18	4	0.67	4	0.27	4	0.12	4	0.54	4
5	0.18	4	0.35	4	0.09	4	0.09	4	0.09	4

### 2) 一致性和离群性的检查

对于表 74 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 76，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 15，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 76 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.11	1.63*	0.56	1.27	
2	0.58	-0.22	0.21	0.73	-1.29
3	0.51	0.46	1.13	-0.28	1.14
4	-0.54	-0.60	-0.25	-0.07	-0.02
5	-1.38	-0.86	-1.52	-1.34	0.18

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

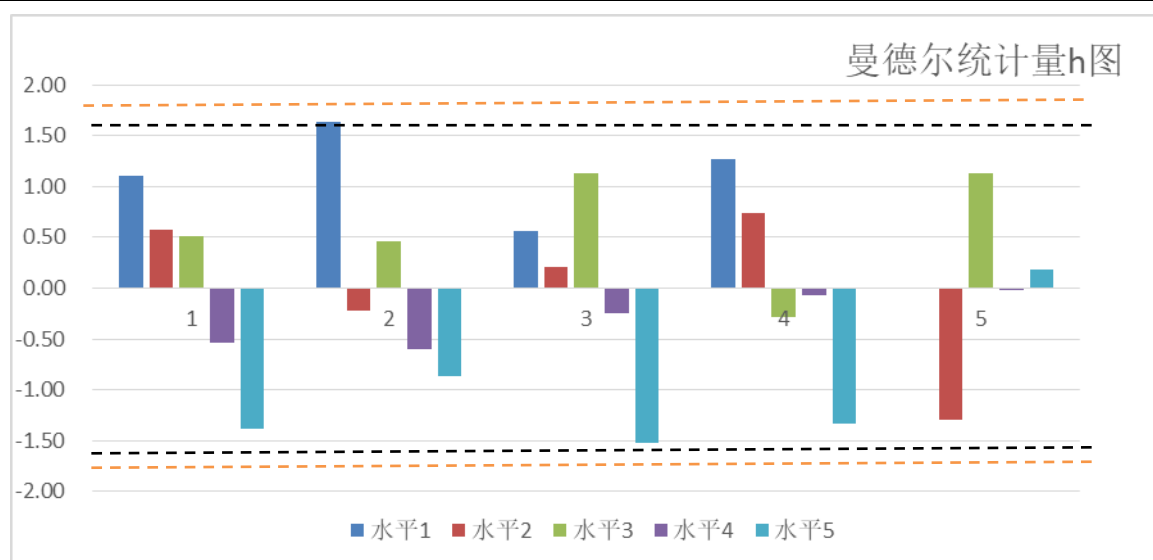


图 15 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 15 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 75 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 77，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 16，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 77 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1					
2					
3					
4					
5					

1	0.34	0.16	0.10	0.68	
2	1.36	1.53*	0.73	0.74	1.55*
3	0.83	0.38	0.94	1.34	0.36
4	0.81	1.08	1.52	0.82	1.20
5	0.80	0.56	0.51	0.61	0.19

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

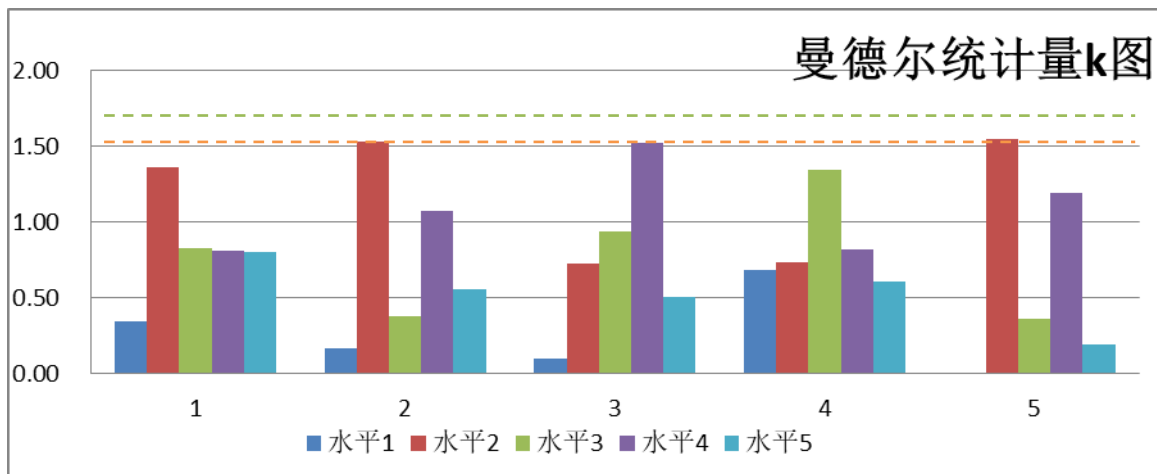


图 16 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 16 曼德尔统计量 k 值，表明水平 2、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 78。

表 78 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.47	0.59	0.58	0.45	0.60*

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5% 时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 78 可见，Cochran 法检验表明表明水平 5 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 79 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	4
$s_r^2$	0.04	0.33	0.03	0.02	0.20
$s_{L2}$	0.20	0.14	0.04	0.04	-0.05
$s_{R2}$	0.25	0.47	0.07	0.06	0.16
$\hat{m}$	7.70	11.20	6.20	4.94	9.29
$s_{rj}$	0.21	0.57	0.16	0.13	0.45
$s_{Rj}$	0.50	0.69	0.26	0.24	0.40

5.2.1.7  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  协作试验结果统计见表 80。

表 80  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	2.53	4.80	2.55	2.14	2.94
重复性标准差 (Sr)	0.10	0.15	0.06	0.09	0.08
再现性标准差 (SR)	0.17	0.21	0.11	0.12	0.11
重复性限 (r)	0.29	0.44	0.17	0.24	0.23
再现性限 (R)	0.47	0.60	0.30	0.35	0.30

1) 协作试验  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  原始数据见表 81,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 81 协作试验  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	2.68	4.96	2.47	2.12	3.05
	2.64	4.98	2.55	2.16	3.04
	2.66	4.95	2.51	2.17	3.03
2	2.60	4.86	2.51	2.43	2.87
	2.70	4.97	2.70	2.19	2.98
	2.41	5.01	2.54	2.12	2.78

	2.59	4.85	2.61	2.20	2.97
3	2.47	4.70	2.62	2.19	2.94
	2.79	4.62	2.59	2.06	3.18
	2.69	4.98	2.66	2.14	3.08
	2.45	4.87	2.56	2.25	2.92
4	2.65	4.64	2.72	2.08	2.86
	2.57	4.56	2.57	2.23	2.77
	2.60	5.15	2.56	2.10	2.92
	2.45	4.88	2.62	2.25	2.88
5	2.28	4.42	2.42	1.97	2.96
	2.30	4.61	2.35	1.93	2.89
	2.30	4.61	2.43	2.04	2.89
	2.29	4.49	2.40	1.97	2.87
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 82、表 83。

表 82 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	2.66	3	4.963	3	2.51	3	2.15	3	3.04	3
2	2.58	4	4.92	4	2.59	4	2.24	4	2.90	4
3	2.60	4	4.79	4	2.61	4	2.16	4	3.03	4
4	2.57	4	4.81	4	2.62	4	2.17	4	2.86	4
5	2.29	4	4.54	4	2.40	4	1.98	4	2.90	4
平均值	2.54		4.80		2.55		2.14		2.95	

表 83 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.02	3	0.02	3	0.04	3	0.03	3	0.01	3
2	0.12	4	0.08	4	0.08	4	0.13	4	0.09	4
3	0.17	4	0.16	4	0.04	4	0.08	4	0.13	4
4	0.08	4	0.27	4	0.07	4	0.09	4	0.06	4
5	0.01	4	0.10	4	0.03	4	0.04	4	0.04	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 82 中的数据, 计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 84, 作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 17, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 84 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.90	1.00	-0.41	0.13	1.18
2	0.30	0.76	0.47	1.02	-0.50
3	0.46	-0.02	0.67	0.26	1.08
4	0.25	0.07	0.77	0.29	-1.01
5	-1.68*	-1.56	-1.60*	-1.67*	-0.45

注: 显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ , 显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ , \*表示该水平为歧离值, \*\*表示该水平为离群值。

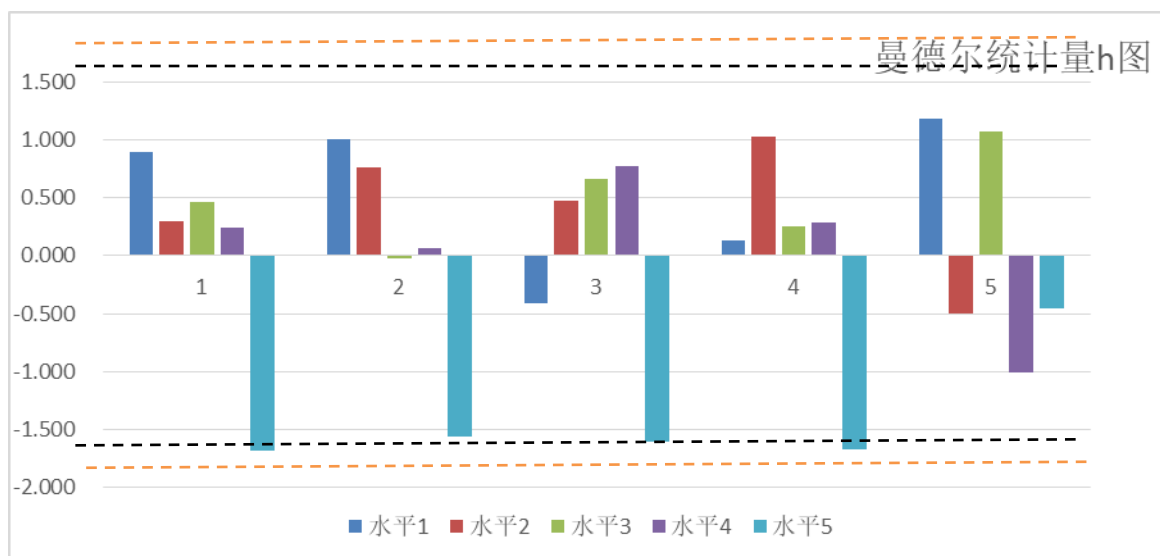


图 17 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 17 曼德尔统计量 h 值，表明水平 1、水平 3、水平 4 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 83 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 85，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 18，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 85 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.15	0.08	0.53	0.25	0.10
2	1.08	0.48	1.29	1.44	1.08
3	1.49	0.96	0.68	0.86	1.44
4	0.76	1.59*	1.12	0.93	0.73
5	0.07	0.57	0.51	0.47	0.46

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

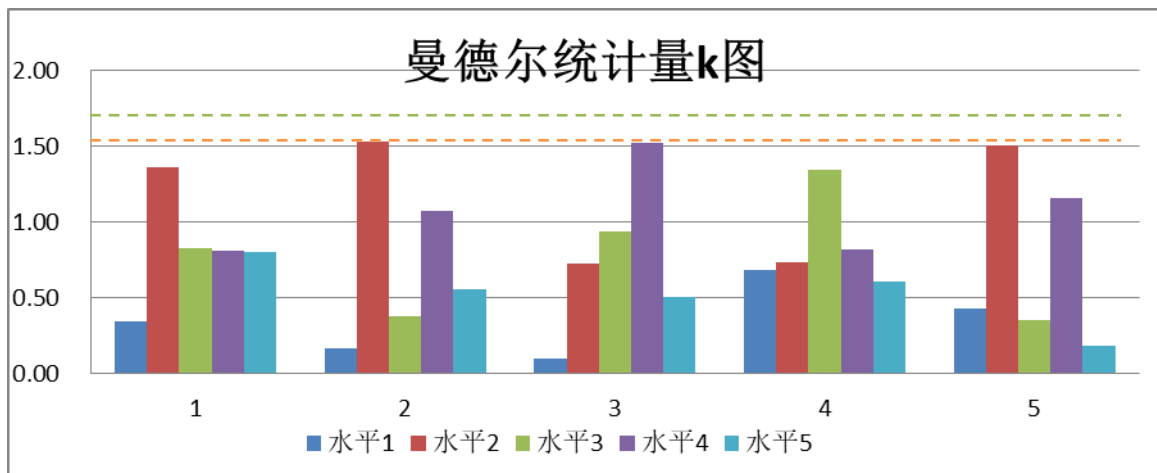


图 18 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 18 曼德尔统计量 k 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 86。

表 86 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5

C	0.58	0.63*	0.42	0.52	0.52
注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696, 显著水平 5%时(歧离) C=0.598, *表示该水平为歧离值。					

从表 86 可见, Cochran 法检验表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值, 但没有离群值, 该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 87 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.0107	0.0240	0.0036	0.0074	0.0065
$s_{L2}$	0.0174	0.0214	0.0078	0.0076	0.0050
$s_{R2}$	0.0282	0.0454	0.0113	0.0151	0.0115
$\hat{m}$	2.53	4.80	2.55	2.14	2.94
$s_{rj}$	0.10	0.15	0.06	0.09	0.08
$s_{Rj}$	0.17	0.21	0.11	0.12	0.11

#### 5.2.1.8 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 88。

表 88 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	6.88	10.36	5.51	4.57	8.05
重复性标准差 (Sr)	0.25	0.18	0.15	0.15	0.27
再现性标准差 (SR)	0.81	0.86	0.40	0.40	0.88
重复性限 (r)	0.72	0.50	0.42	0.42	0.77
再现性限 (R)	2.29	2.44	1.13	1.12	2.48

#### 1) 协作试验 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 89, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 89 协作试验 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j
-------	------



	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	7.86	12.00	6.04	5.11	9.54
	8.10	11.70	6.19	5.04	9.59
	8.22	12.00	6.11	5.09	9.23
2	5.88	10.11	5.17	4.24	6.89
	6.48	9.77	4.89	4.68	6.45
	5.90	9.48	5.20	4.22	7.19
	6.45	9.76	5.36	4.39	7.41
3	6.98	10.55	5.47	4.72	7.84
	6.73	10.30	5.75	4.55	7.89
	6.46	10.42	5.51	4.43	7.81
	6.67	10.30	5.42	4.67	8.02
4	7.69	10.44	5.44	5.01	8.56
	7.49	10.41	5.74	4.66	7.79
	7.65	10.68	5.89	4.89	8.54
	7.04	10.62	5.72	4.82	8.30
5	6.26	9.38	5.27	4.03	8.07
	6.07	9.54	5.11	3.96	7.83
	6.49	9.75	5.23	4.28	7.96
	6.20	9.72	5.13	4.10	8.05
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 90、表 91。

表 90 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$

1	8.06	3	11.900	3	6.11	3	5.08	3	9.45	3
2	6.18	4	9.78	4	5.16	4	4.38	4	6.99	4
3	6.71	4	10.39	4	5.54	4	4.59	4	7.89	4
4	7.47	4	10.54	4	5.70	4	4.85	4	8.30	4
5	6.26	4	9.60	4	5.18	4	4.09	4	7.98	4
平均值	6.93		10.44		5.54		4.60		8.12	

表 91 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	
1	0.18	3	0.17	3	0.08	3	0.04	3	0.20	3
2	0.33	4	0.26	4	0.20	4	0.21	4	0.42	4
3	0.21	4	0.12	4	0.15	4	0.13	4	0.10	4
4	0.30	4	0.13	4	0.19	4	0.15	4	0.36	4
5	0.17	4	0.17	4	0.08	4	0.14	4	0.11	4

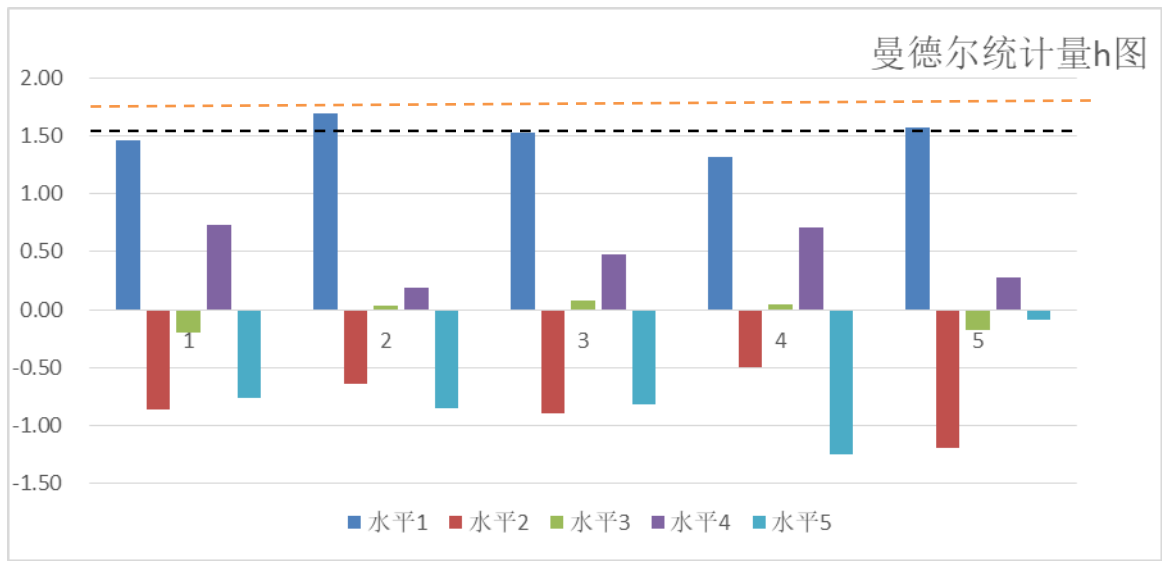
### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 91 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 92，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 19，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 92 实验室间一致性检验 h<sub>ij</sub> 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.46	1.69*	1.53	1.31	1.58*
2	-0.86	-0.65	-0.89	-0.50	-1.20
3	-0.20	0.03	0.07	0.05	-0.18
4	0.73	0.19	0.48	0.70	0.28
5	-0.76	-0.85	-0.81	-1.24	-0.08

注：显著水平 1%(离群)时 h=1.72，显著水平 5%(歧离)时 h=1.57，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。



图

### 19 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 19 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 91 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 93，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 20，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 93 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.57	0.76	0.40	0.19	0.56
2	1.20	1.30	1.20	1.32	1.38
3	0.77	0.61	0.89	0.81	0.32
4	1.07	0.67	1.15	0.91	1.19
5	0.63	0.86	0.48	0.84	0.37

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

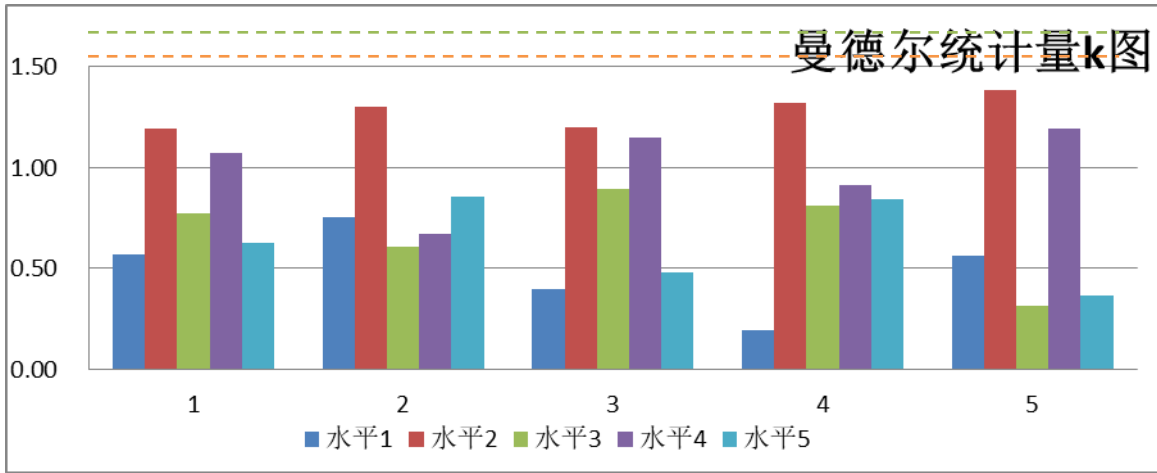


图 20 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 20 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 94。

表 94 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.36	0.42	0.36	0.44	0.48

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时（歧离） $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 94 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 95 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.06	0.03	0.02	0.02	0.07
$s_L^2$	0.59	0.71	0.14	0.13	0.69
$s_R^2$	0.65	0.74	0.16	0.16	0.77
$\hat{m}$	6.88	10.36	5.51	4.57	8.05
$s_{rj}$	0.25	0.18	0.15	0.15	0.27
$s_{Rj}$	0.81	0.86	0.40	0.40	0.88

5.2.1.9  $Tb_4O_7$  协作试验结果统计见表 96。

表 96 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	1.02	1.49	0.88	0.73	1.28
重复性标准差 (Sr)	0.05	0.05	0.02	0.03	0.06
再现性标准差 (SR)	0.10	0.11	0.08	0.10	0.09
重复性限 (r)	0.14	0.14	0.07	0.08	0.16
再现性限 (R)	0.28	0.31	0.21	0.27	0.26

1) 协作试验 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>原始数据见表 97, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 97 协作试验 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	1.15	1.62	1.02	0.91	1.40
	1.15	1.60	1.01	0.86	1.39
	1.15	1.64	1.01	0.88	1.37
2	1.23	1.44	0.88	0.80	1.22
	1.07	1.60	0.92	0.85	1.27
	1.08	1.55	0.88	0.83	1.33
	1.06	1.59	0.91	0.75	1.37
3	0.93	1.42	0.88	0.67	1.16
	1.06	1.35	0.85	0.68	1.35
	0.99	1.38	0.90	0.66	1.24
	0.94	1.46	0.84	0.66	1.15
4	0.94	1.33	0.78	0.66	1.11
	0.95	1.36	0.81	0.65	1.18
	0.94	1.43	0.79	0.65	1.18
	0.92	1.39	0.83	0.71	1.25

5	0.94	1.47	0.90	0.68	1.32
	0.94	1.54	0.85	0.67	1.32
	1.03	1.54	0.90	0.71	1.33
	0.97	1.58	0.84	0.68	1.32
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^6$ ), 结果分别见表 98、表 99。

表 98 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	1.15	3	1.620	3	1.01	3	0.88	3	1.39	3
2	1.11	4	1.55	4	0.90	4	0.81	4	1.30	4
3	0.98	4	1.40	4	0.86	4	0.67	4	1.23	4
4	0.94	4	1.38	4	0.80	4	0.67	4	1.18	4
5	0.97	4	1.53	4	0.87	4	0.68	4	1.32	4
平均值	1.03		1.50		0.89		0.74		1.28	

表 99 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.00	3	0.02	3	0.01	3	0.02	3	0.02	3
2	0.08	4	0.07	4	0.02	4	0.04	4	0.07	4
3	0.06	4	0.05	4	0.03	4	0.01	4	0.09	4
4	0.01	4	0.04	4	0.02	4	0.03	4	0.06	4
5	0.04	4	0.05	4	0.03	4	0.02	4	0.00	4

## 3) 一致性和离群性的检查

对于表 98 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 100，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 21，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 100 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.35	1.29	1.68*	1.51	1.35
2	0.92	0.55	0.18	0.75	0.25
3	-0.45	-0.84	-0.24	-0.68	-0.63
4	-0.92	-1.09	-1.05	-0.69	-1.20
5	-0.56	0.42	-0.14	-0.51	0.57

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

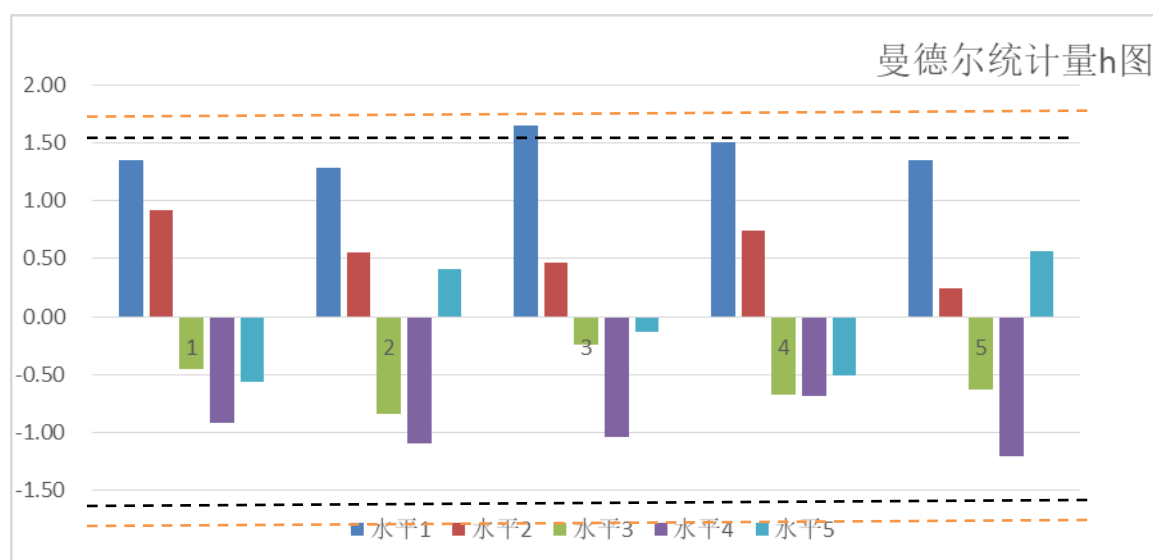


图 21 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 21 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3 一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 99 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 101，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 22，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 101 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1					
2					
3					
4					
5					

1	0.00	0.31	0.19	0.62	0.21
2	1.48	1.33	0.79	1.46	1.05
3	1.08	0.91	1.08	0.38	1.42
4	0.23	0.77	0.84	0.97	0.91
5	0.77	0.83	1.21	0.52	0.08

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

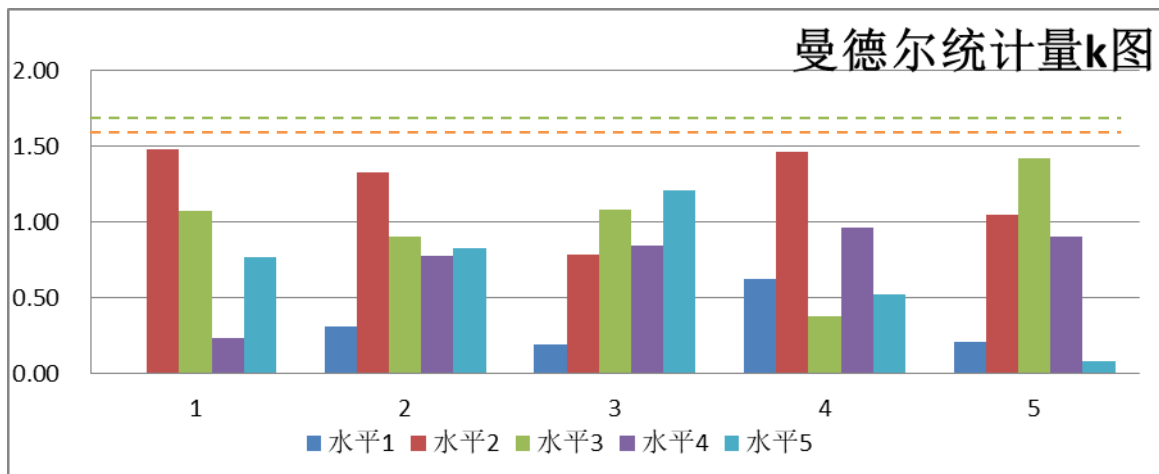


图 22 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 22 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 102。

表 102 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.55	0.44	0.36	0.53	0.50

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 102 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 103 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5



$s_r^2$	0.0025	0.0026	0.0006	0.0007	0.0034
$s_{L2}$	0.0076	0.0092	0.0051	0.0085	0.0053
$s_{R2}$	0.0101	0.0118	0.0057	0.0092	0.0087
$\hat{m}$	1.02	1.49	0.88	0.73	1.28
$s_{rj}$	0.05	0.05	0.02	0.03	0.06
$s_{Rj}$	0.10	0.11	0.08	0.10	0.09

5.2.1.10 .1 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 104。

表 104 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	4
总平均值	4.73	7.38	4.38	3.55	6.33
重复性标准差 (Sr)	0.17	0.29	0.11	0.11	0.09
再现性标准差 (SR)	0.34	0.67	0.28	0.21	0.51
重复性限 (r)	0.47	0.83	0.30	0.30	0.26
再现性限 (R)	0.97	1.89	0.79	0.59	1.43

1) 协作试验 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 105, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 105 协作试验 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	5.20	8.41	4.69	3.86	6.81
	5.13	8.39	4.67	3.83	6.83
	5.21	8.20	4.56	3.81	6.74
2	4.51	7.16	4.14	3.47	5.82
	5	6.46	4.31	3.58	6.06
	4.53	7.2	4.16	3.45	5.85
	4.67	7.42	4.29	3.59	6.03
3	4.72	7.21	4.38	3.52	5.87

	4.86	7.01	4.43	3.24	5.95
	4.66	7.13	4.27	3.24	6.01
	4.46	7.51	4.14	3.37	5.79
4	4.26	6.48	4.12	3.21	5.25**
	4.36	6.42	4.13	3.5	5.62**
	4.38	6.75	4.13	3.45	5.79**
	4.24	7.19	4	3.57	6.08**
5	4.78	7.59	4.83	3.70	6.78
	4.81	8.05	4.63	3.62	6.68
	5.22	7.65	4.79	3.79	6.83
	4.87	7.94	4.52	3.63	6.86
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^6$ ), 结果分别见表 106、表 107。

表 106 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	5.18	3	8.333	3	4.64	3	3.83	3	6.79	3
2	4.68	4	7.06	4	4.23	4	3.52	4	5.94	4
3	4.67	4	7.22	4	4.31	4	3.35	4	5.91	4
4	4.31	4	6.71	4	4.10	4	3.43	4	5.69	4
5	4.92	4	7.81	4	4.70	4	3.68	4	6.79	4
平均值	4.75		7.43		4.39		3.56		6.22	

表 107 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	

	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.04	3	0.12	3	0.07	3	0.03	3	0.05	3
2	0.23	4	0.42	4	0.09	4	0.07	4	0.12	4
3	0.17	4	0.21	4	0.13	4	0.13	4	0.09	4
4	0.07	4	0.35	4	0.06	4	0.16	4	0.35	4
5	0.20	4	0.22	4	0.14	4	0.08	4	0.08	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 106 中的数据，计算得到曼德尔  $h$  一致统计量的值见表 108，作图来说明统计量的情况。曼德尔统计量  $h$  见图 23，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 108 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 $i$	水平 $j$				
	1	2	3	4	5
1	1.39	1.48	1.03	1.45	1.14
2	-0.16	-0.49	-0.27	-0.14	-0.48
3	-0.17	-0.25	-0.29	-1.04	-0.54
4	-1.30	-1.04	-1.13	-0.60	-0.96
5	0.59	0.67	1.25	0.69	1.13

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

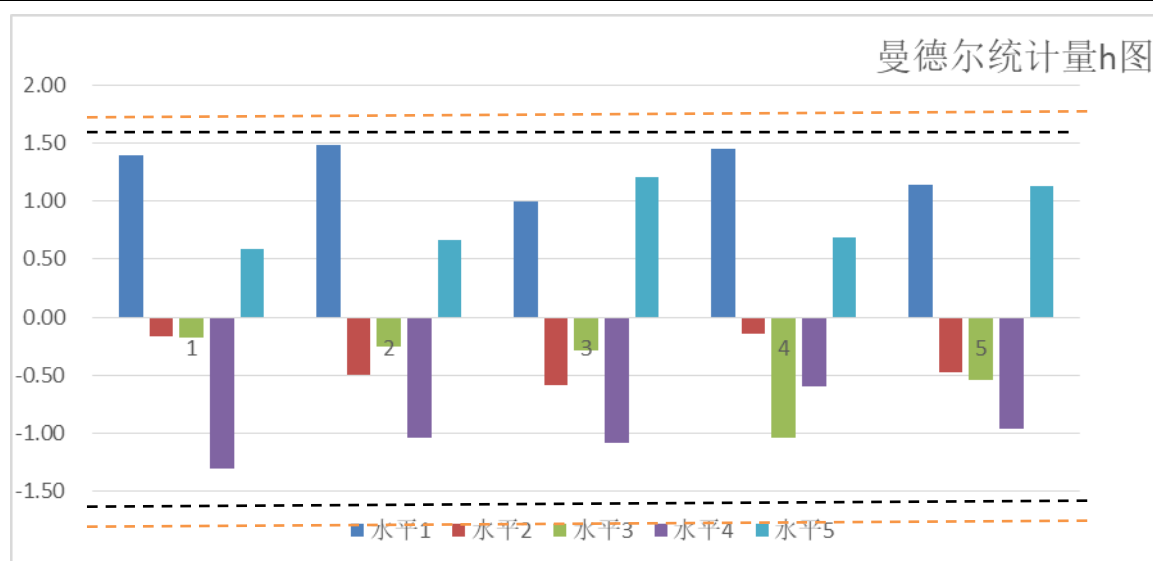


图 23 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量  $h$

图 23 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 107 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 109，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 24，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 109 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.21	0.32	0.52	0.19	0.21
2	1.27	1.31	0.75	0.62	0.63
3	0.94	0.67	1.11	1.13	0.48
4	0.39	1.10	0.55	1.34	1.78**
5	1.14	0.70	1.24	0.69	0.39

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

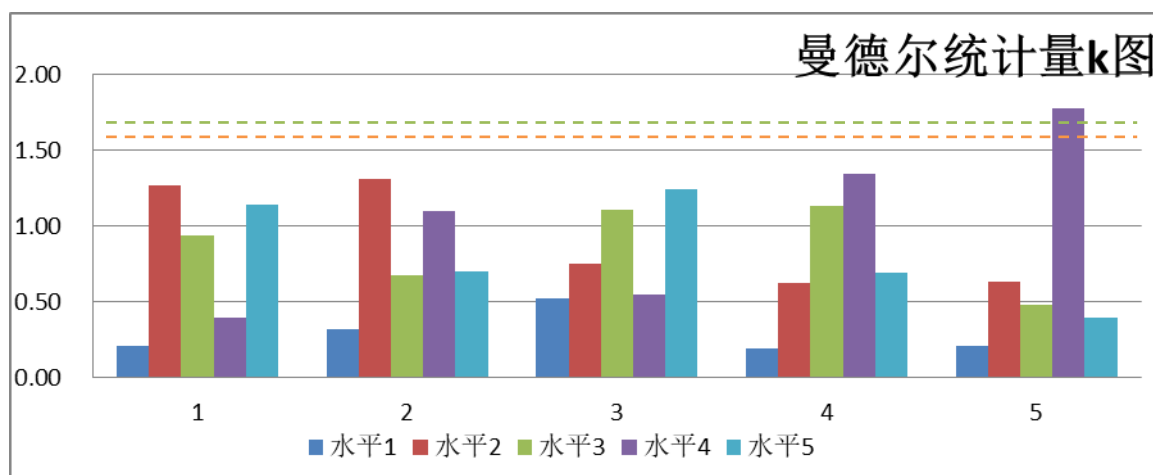


图 24 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 24 曼德尔统计量 k 值，表明水平 5 有一个单元可以看作是离群值，该数据不参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 110。

表 110 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.40	0.43	0.39	0.45	0.79**

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时(歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 110 可见，Cochran 法检验表明水平 5 有一个单元可以看作是离群值，该数据不参与后续计算。

### 5.2.1.10.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

#### 1) 单元平均值和标准差的计算结果

将离群值剔除后试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ )，结果分别见表 111、表 112。

表 111 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	
1	5.18	3	8.333	3	4.64	3	3.83	3	6.79	3
2	4.68	4	7.06	4	4.23	4	3.52	4	5.94	4
3	4.67	4	7.22	4	4.31	4	3.35	4	5.91	4
4	4.31	4	6.71	4	4.10	4	3.43	4		
5	4.92	4	7.81	4	4.70	4	3.68	4	6.79	4
平均值	4.75		7.43		4.39		3.56		6.36	

表 112 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.04	3	0.12	3	0.07	3	0.03	3	0.05	3
2	0.23	4	0.42	4	0.09	4	0.07	4	0.12	4
3	0.17	4	0.21	4	0.13	4	0.13	4	0.09	4
4	0.07	4	0.35	4	0.06	4	0.16	4		
5	0.20	4	0.22	4	0.14	4	0.08	4	0.08	4

#### 2) 一致性和离群性的检查

对于表 111 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 113，作图来说明统

计量值的情况。曼德尔统计量  $h$  见图 25, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 113 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.39	1.48	0.99	1.45	0.93
2	-0.16	-0.49	-0.59	-0.14	-0.77
3	-0.17	-0.25	-0.28	-1.04	-0.84
4	-1.30	-1.04	-1.08	-0.60	
5	0.59	0.67	1.20	0.69	0.92

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

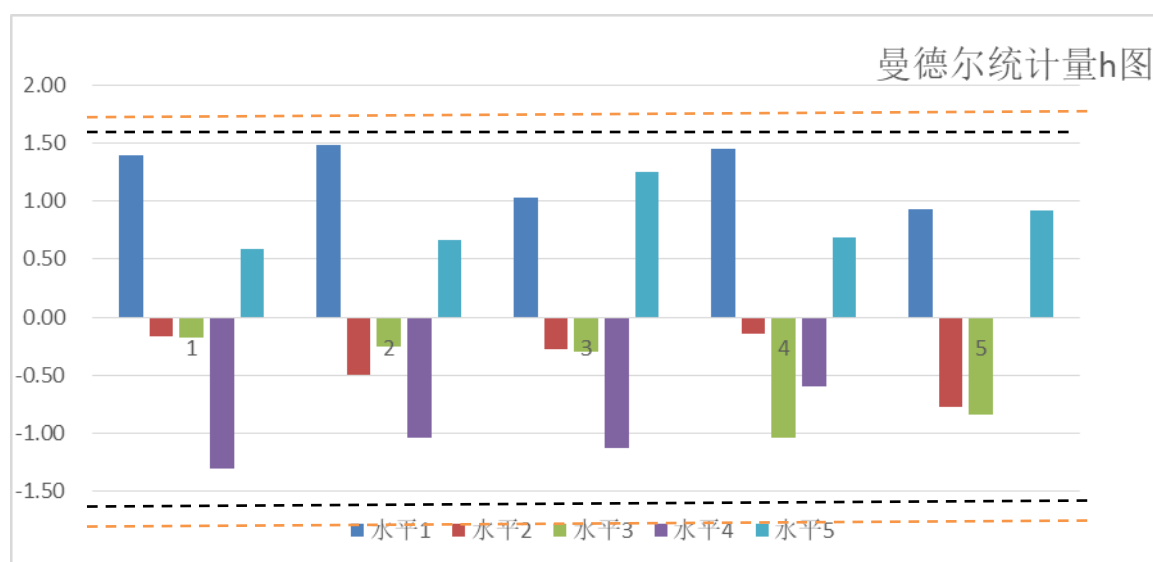


图 25 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量  $h$

图 25 曼德尔统计量  $h$  值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 112 中的数据，计算得到曼德尔  $k$  一致统计量的值见表 114，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量  $k$  见图 26, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 114 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.21	0.32	0.52	0.19	0.46

2	1.27	1.31	0.75	0.62	1.38
3	0.94	0.67	1.11	1.13	1.04
4	0.39	1.10	0.55	1.34	
5	1.14	0.70	1.24	0.69	0.86

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

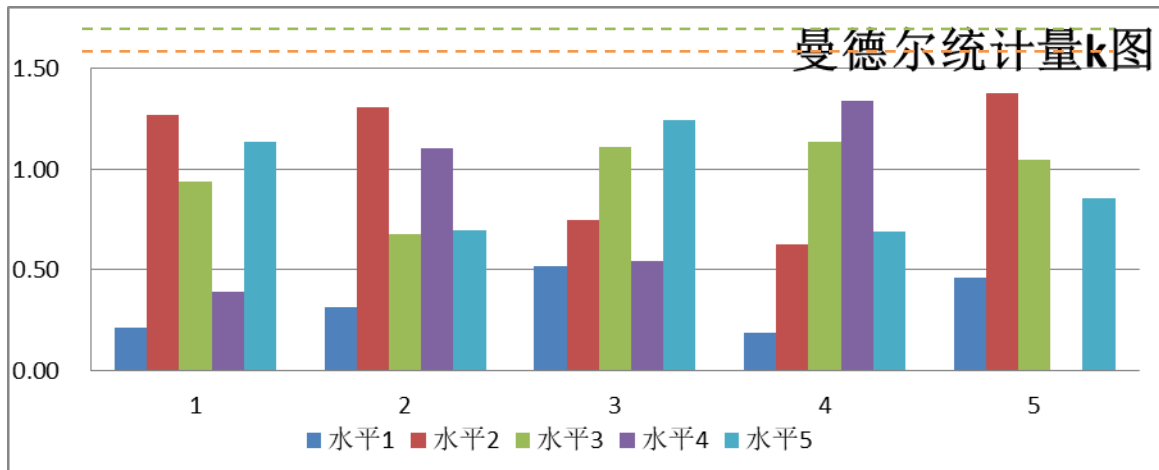


图 26 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 26 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 115。

表 115 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.40	0.43	0.39	0.45	0.47

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时(歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 115 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

### 3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 116 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	4
$s_r^2$	0.0272	0.0858	0.0113	0.0116	0.0085
$s_L^2$	0.0905	0.3580	0.0659	0.0325	0.2485

$s_{R2}$	0.1178	0.4437	0.0771	0.0441	0.2570
$\hat{m}$	4.73	7.38	4.38	3.55	6.33
$s_{rj}$	0.17	0.29	0.11	0.11	0.09
$s_{Rj}$	0.34	0.67	0.28	0.21	0.51

5.2.1.11  $\text{H}_2\text{O}_3$  协作试验结果统计见表 117。

表 117  $\text{H}_2\text{O}_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	0.81	1.32	0.80	0.65	1.09
重复性标准差 (Sr)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04
再现性标准差 (SR)	0.05	0.09	0.05	0.03	0.08
重复性限 (r)	0.08	0.09	0.07	0.05	0.10
再现性限 (R)	0.14	0.26	0.14	0.09	0.22

1) 协作试验  $\text{H}_2\text{O}_3$  原始数据见表 118,  $\text{H}_2\text{O}_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 118 协作试验  $\text{H}_2\text{O}_3$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.87	1.49	0.84	0.70	1.19
	0.89	1.44	0.83	0.70	1.16
	0.88	1.46	0.82	0.68	1.16
2	0.76	1.25	0.76	0.64	1.00
	0.79	1.3	0.79	0.66	1.04
	0.77	1.26	0.76	0.64	1.00
	0.79	1.3	0.79	0.66	1.03
3	0.80	1.28	0.83	0.66	1.05
	0.84	1.23	0.85	0.63	1.11
	0.82	1.23	0.75	0.60	1.15



	0.82	1.24	0.79	0.61	1.03
4	0.78	1.26	0.75	0.62	0.97
	0.82	1.23	0.76	0.63	1.01
	0.76	1.22	0.71	0.65	1.07
	0.74	1.33	0.76	0.63	1.07
5	0.80	1.34	0.87	0.66	1.17
	0.81	1.39	0.83	0.65	1.16
	0.89	1.35	0.87	0.70	1.16
	0.83	1.40	0.83	0.67	1.17
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 119、表 120。

表 119 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.88	3	1.463	3	0.83	3	0.69	3	1.17	3
2	0.78	4	1.28	4	0.78	4	0.65	4	1.02	4
3	0.82	4	1.25	4	0.81	4	0.62	4	1.08	4
4	0.78	4	1.26	4	0.75	4	0.63	4	1.03	4
5	0.83	4	1.37	4	0.85	4	0.67	4	1.16	4
平均值	0.82		1.32		0.80		0.65		1.09	

表 120 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.01	3	0.03	3	0.01	3	0.01	3	0.02	3

2	0.02	4	0.03	4	0.02	4	0.01	4	0.02	4
3	0.01	4	0.03	4	0.04	4	0.02	4	0.05	4
4	0.03	4	0.05	4	0.02	4	0.01	4	0.05	4
5	0.04	4	0.03	4	0.02	4	0.02	4	0.01	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 119 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 121，作图来说明统计量的情况。曼德尔统计量 h 见图 27，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 121 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.55	1.60*	0.74	1.49	1.13
2	-0.82	-0.42	-0.59	-0.07	-0.99
3	0.11	-0.76	0.17	-0.98	-0.08
4	-0.88	-0.61	-1.31	-0.69	-0.82
5	0.43	0.59	1.18	0.62	1.04

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

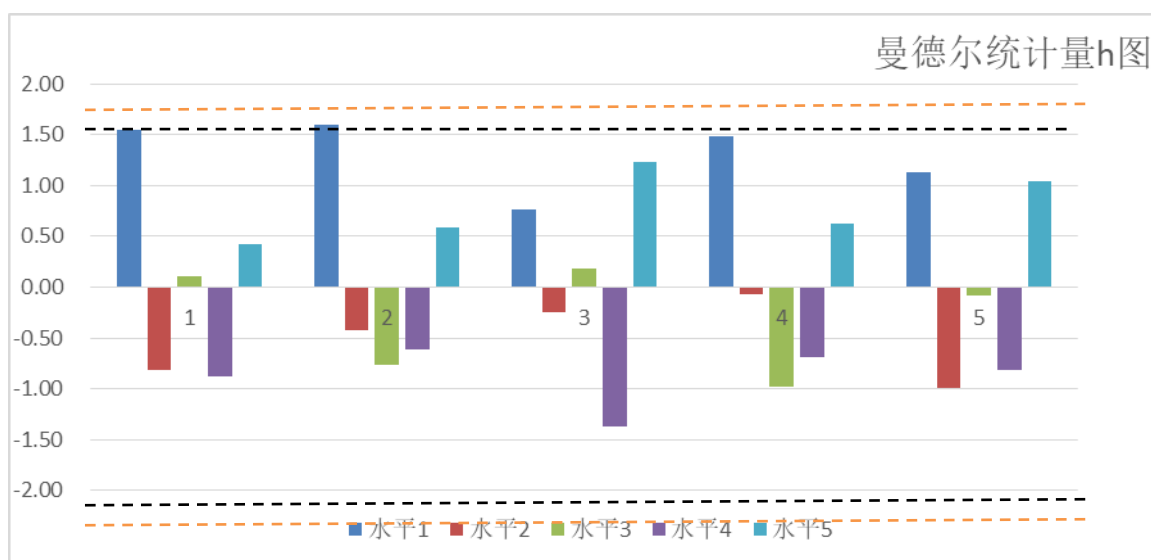


图 27 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 27 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群

值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 120 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 122，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 28，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 122 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.22	0.60	0.22	0.50	0.38
2	0.52	0.72	0.61	0.65	0.53
3	0.50	0.69	1.51	1.31	1.39
4	1.19	1.36	0.84	0.70	1.25
5	1.42	0.82	0.76	1.02	0.21

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值。

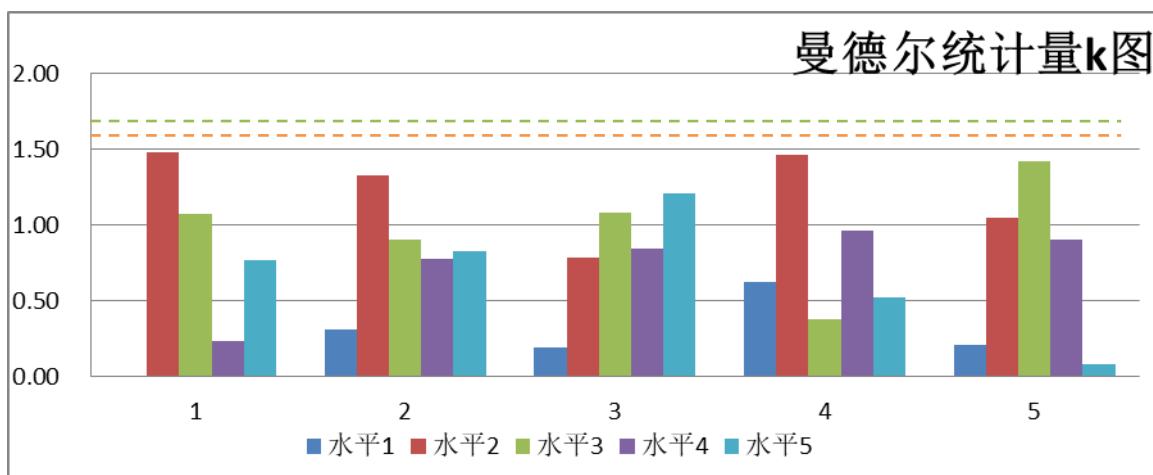


图 28 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 28 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 123。

表 123 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.50	0.46	0.57	0.43	0.48

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时 (歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值。

从表 123 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 124 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.0007	0.0011	0.0007	0.0003	0.0013
$s_{L2}$	0.0016	0.0073	0.0016	0.0007	0.0047
$s_{R2}$	0.0023	0.0084	0.0023	0.0009	0.0060
$\hat{m}$	0.81	1.32	0.80	0.65	1.09
$s_{rj}$	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04
$s_{Rj}$	0.05	0.09	0.05	0.03	0.08

5.2.1.12 .1  $Er_2O_3$  协作试验结果统计见表 125。

表 125  $Er_2O_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	4	5	5
总平均值	1.90	3.12	1.93	1.63	2.58
重复性标准差 (Sr)	0.09	0.08	0.08	0.06	0.10
再现性标准差 (SR)	0.12	0.26	0.09	0.11	0.23
重复性限 (r)	0.24	0.22	0.22	0.17	0.29
再现性限 (R)	0.34	0.73	0.26	0.31	0.65

1) 协作试验  $Er_2O_3$  原始数据见表 126,  $Er_2O_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 126 协作试验  $Er_2O_3$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	1.91	3.40	1.96	1.68	2.69
	2.05	3.30	2.05	1.63	2.68
	2.00	3.38	1.99	1.71	2.57
2	1.75	2.89	1.81	1.55	2.32

	1.89	3.01	1.88	1.60	2.41
	1.76	2.90	1.82	1.54	2.33
	1.81	2.99	1.87	1.61	2.40
3	1.80	2.92	1.97	1.55	2.42
	1.94	2.86	2.06	1.50	2.73
	1.90	2.83	1.82	1.46	2.60
	1.79	3.07	1.94	1.51	2.35
4	1.76	2.91	2.06	1.68	2.56
	1.94	3.07	1.84	1.55	2.54
	1.97	2.98	1.96	1.77	2.36
	1.81	3.03	1.88	1.63	2.37
5	1.95	3.35	2.22**	1.72	2.90
	1.96	3.50	2.19**	1.69	2.92
	2.18	3.41	2.29**	1.84	2.85
	2.01	3.51	2.14**	1.76	2.92
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 127、表 128。

表 127 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	1.99	3	3.36	3	2.00	3	1.67	3	2.65	3
2	1.80	4	2.95	4	1.88	4	1.58	4	2.37	4
3	1.86	4	2.92	4	1.95	4	1.50	4	2.53	4
4	1.87	4	3.00	4	1.94	4	1.66	4	2.46	4
5	2.02	4	3.44	4	2.21	4	1.75	4	2.90	4

平均值	1.91		3.13		1.99		1.63		2.58	
-----	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--

表 128 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>
1	0.07	3	0.05	3	0.05	3	0.04	3	0.07	3
2	0.06	4	0.06	4	0.04	4	0.04	4	0.05	4
3	0.07	4	0.11	4	0.10	4	0.04	4	0.17	4
4	0.10	4	0.07	4	0.10	4	0.09	4	0.11	4
5	0.11	4	0.08	4	0.06	4	0.06	4	0.03	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 127 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 129，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 29，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 129 实验室间一致性检验 h<sub>ij</sub> 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.90	0.96	0.10	0.45	0.35
2	-1.08	-0.70	-0.84	-0.58	-1.02
3	-0.51	-0.82	-0.29	-1.32	-0.24
4	-0.36	-0.50	-0.41	0.28	-0.57
5	1.28	1.29	1.75**	1.28	1.57*

注：显著水平 1% (离群) 时 h=1.72，显著水平 5% (歧离) 时 h=1.57，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

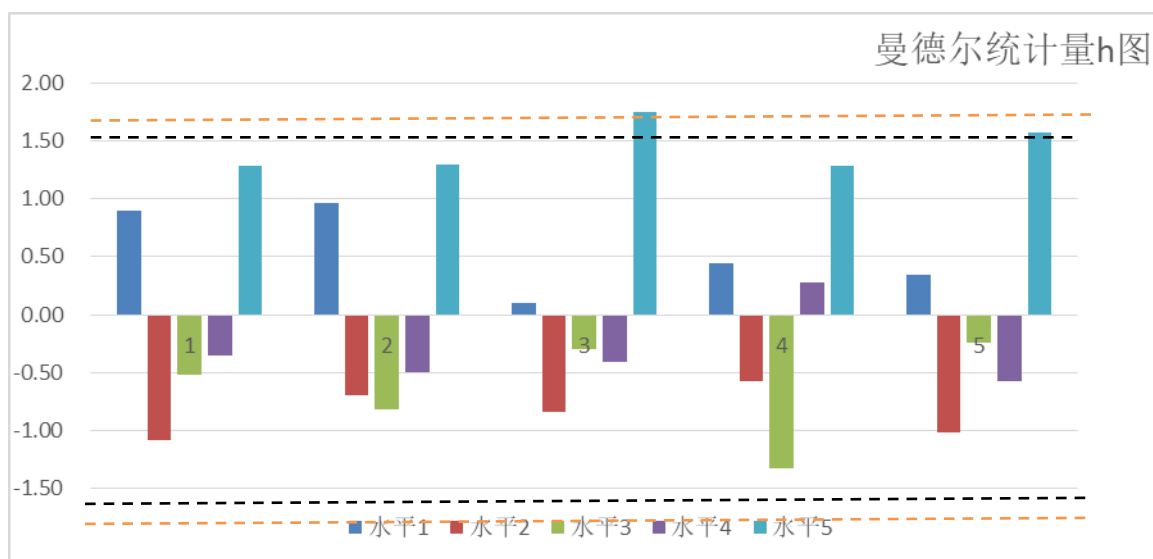


图 29 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 29 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算；水平 3 有一个单元可以看作是离群值，该数据不参与后续计算。。

对于表 128 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 130，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 30，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 130 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.64	0.54	0.49	0.54	0.52
2	0.67	0.72	0.43	0.54	0.42
3	0.78	1.26	1.22	0.56	1.56*
4	1.06	0.81	1.19	1.42	0.97
5	1.13	0.91	0.77	0.99	0.29

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

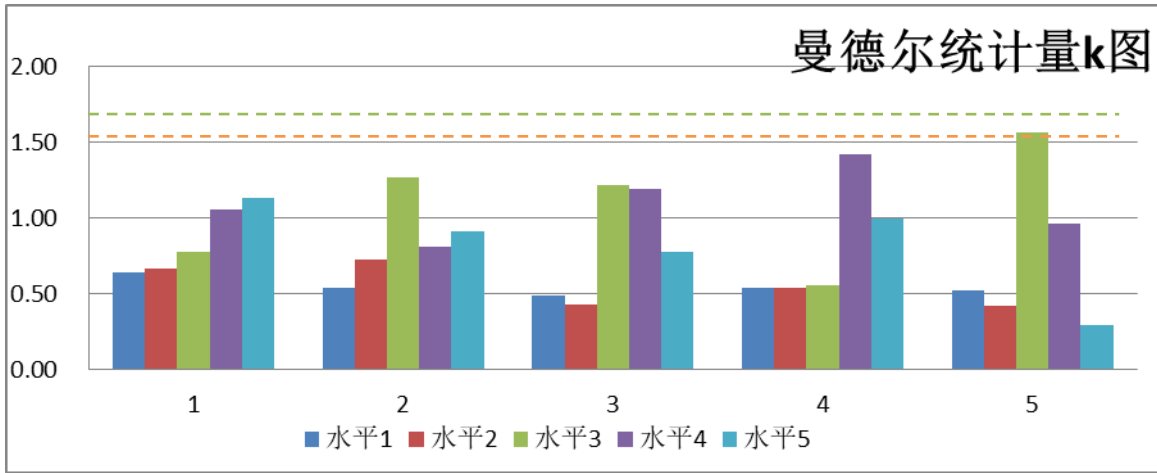


图 30 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 30 曼德尔统计量 k 值，表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 131。

表 131 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.32	0.40	0.37	0.50	0.61*

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696，显著水平 5%时(歧离) C=0.598，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

从表 131 可见，Cochran 法检验表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

### 5.2.1.12.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

#### 1) 单元平均值和标准差的计算结果

将离群值剔除后试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ )，结果分别见表 132、表 133。

表 132 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	1.99	3	3.360	3	2.00	3	1.67	3	2.65	3



2	1.80	4	2.95	4	1.85	4	1.58	4	2.37	4
3	1.86	4	2.92	4	1.95	4	1.50	4	2.53	4
4	1.87	4	3.00	4	1.94	4	1.66	4	2.46	4
5	2.02	4	3.44	4			1.75	4	2.90	4
平均值	1.91		3.13		1.93		1.63		2.58	

表 133 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	
1	0.07	3	0.05	3	0.05	3	0.04	3	0.07	3
2	0.06	4	0.06	4	0.04	4	0.04	4	0.05	4
3	0.07	4	0.11	4	0.10	4	0.04	4	0.17	4
4	0.10	4	0.07	4	0.10	4	0.09	4	0.11	4
5	0.11	4	0.08	4			0.06	4	0.03	4

## 2) 一致性和离群性的检查

对于表 132 中的数据, 计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 134, 作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 31, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 134 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.90	0.96	1.12	0.45	0.35
2	-1.08	-0.70	-1.28	-0.58	-1.02
3	-0.51	-0.82	0.34	-1.32	-0.24
4	-0.36	-0.50	0.11	0.28	-0.57
5	1.28	1.29		1.28	1.57*

注: 显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ , 显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ , \*表示该水平为歧离值, \*\*表示该水平为离群值。

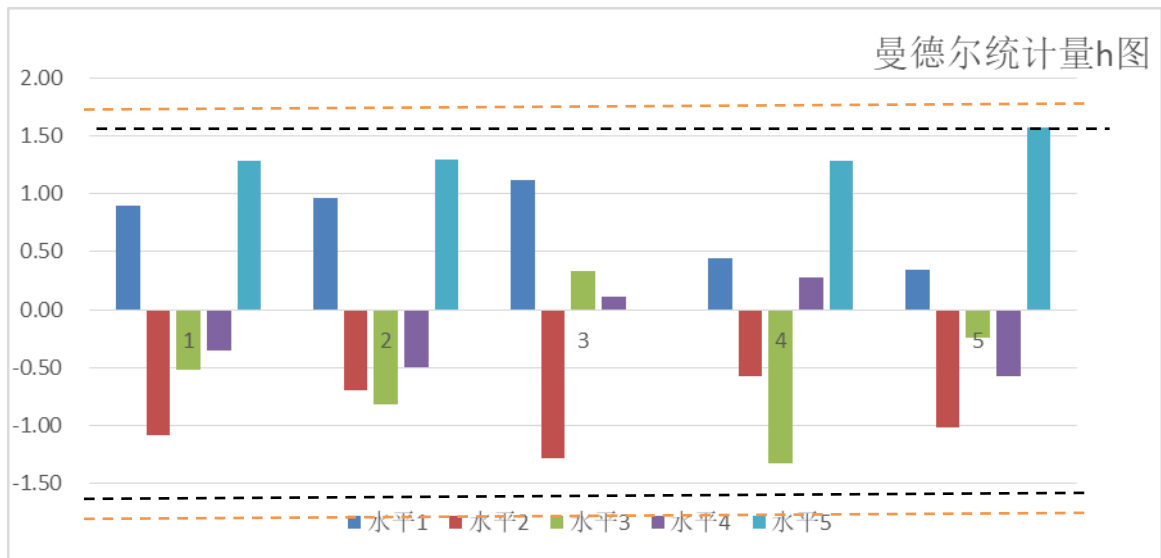


图 31 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 31 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 133 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 135，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 32，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 135 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.64	0.54	0.53	0.54	0.52
2	0.67	0.72	0.47	0.54	0.42
3	0.78	1.26	1.32	0.56	1.56 *
4	1.06	0.81	1.29	1.42	0.97
5	1.13	0.91		0.99	0.29

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

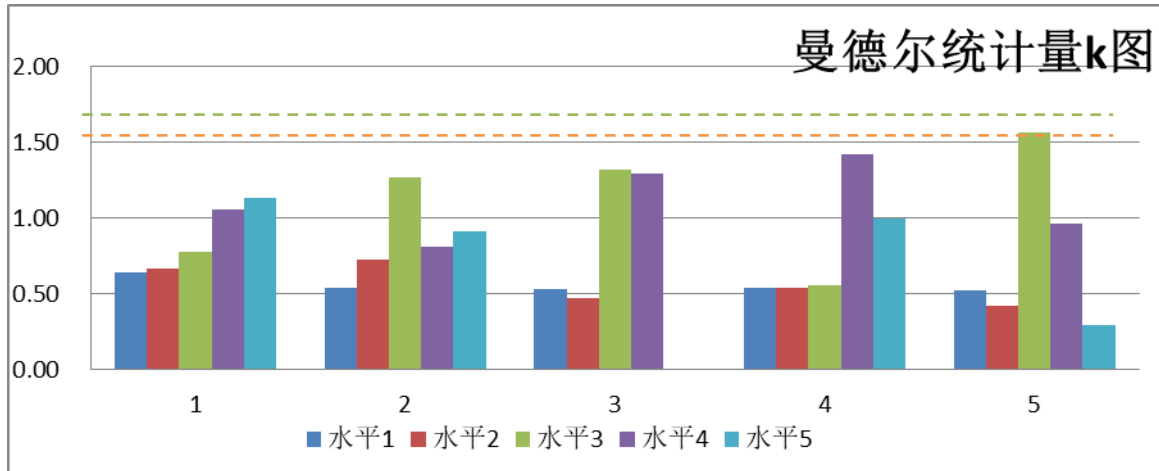


图 32 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 32 曼德尔统计量 k 值，表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 136。

表 136 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.32	0.40	0.44	0.50	0.61*

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696，显著水平 5%时(歧离) C=0.598，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 136 可见，Cochran 法检验表明水平 5 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

### 3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 137 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	4	5	5
$s_r^2$	0.0075	0.0060	0.0060	0.0035	0.0102
$s_{L2}$	0.0068	0.0598	0.0024	0.0087	0.0421
$s_{R2}$	0.0142	0.0658	0.0084	0.0122	0.0524
$\hat{m}$	1.90	3.12	1.93	1.63	2.58
$s_{rj}$	0.09	0.08	0.08	0.06	0.10

$S_{Rj}$	0.12	0.26	0.09	0.11	0.23
----------	------	------	------	------	------

5.2.1.13 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 138。

表 138 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	0.24	0.42	0.28	0.23	0.34
重复性标准差 (Sr)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
再现性标准差 (SR)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
重复性限 (r)	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03
再现性限 (R)	0.05	0.09	0.07	0.04	0.07

1) 协作试验 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 139, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 139 协作试验 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.23	0.45	0.28	0.24	0.35
	0.24	0.45	0.27	0.24	0.36
	0.23	0.46	0.27	0.23	0.35
2	0.25	0.42	0.29	0.24	0.34
	0.26	0.44	0.30	0.25	0.36
	0.25	0.42	0.29	0.24	0.34
	0.26	0.44	0.30	0.25	0.35
3	0.22	0.37	0.28	0.23	0.34
	0.24	0.39	0.29	0.21	0.33
	0.23	0.40	0.24	0.22	0.33
	0.21	0.41	0.25	0.22	0.32
4	0.25	0.37	0.25	0.21	0.31
	0.23	0.36	0.25	0.21	0.30

	0.21	0.41	0.27	0.22	0.32
	0.20	0.38	0.26	0.21	0.35
5	0.24	0.43	0.31	0.24	0.38
	0.25	0.44	0.30	0.24	0.37
	0.27	0.44	0.31	0.25	0.37
	0.24	0.45	0.30	0.24	0.37
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数( $w/10^6$ ), 结果分别见表 140、表 141。

表 140 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.23	3	0.452	3	0.27	3	0.24	3	0.36	3
2	0.26	4	0.43	4	0.30	4	0.25	4	0.35	4
3	0.23	4	0.39	4	0.27	4	0.22	4	0.33	4
4	0.22	4	0.38	4	0.26	4	0.21	4	0.32	4
5	0.25	4	0.44	4	0.31	4	0.24	4	0.37	4
平均值	0.24		0.42		0.28		0.23		0.35	

表 141 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.003	3	0.004	3	0.005	3	0.005	3	0.003	3
2	0.006	4	0.012	4	0.006	4	0.006	4	0.010	4
3	0.013	4	0.017	4	0.021	4	0.008	4	0.011	4
4	0.022	4	0.022	4	0.010	4	0.005	4	0.022	4

5	0.014	4	0.008	4	0.008	4	0.007	4	0.002	4
---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 140 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 142，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 33，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 140 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.25	1.09	-0.34	0.38	0.50
2	1.22	0.40	0.74	0.98	0.12
3	-0.80	-0.77	-0.65	-0.80	-0.67
4	-1.06	-1.22	-1.12	-1.27	-1.19
5	0.83	0.77	1.29	0.81	1.37

注：显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为离群值。

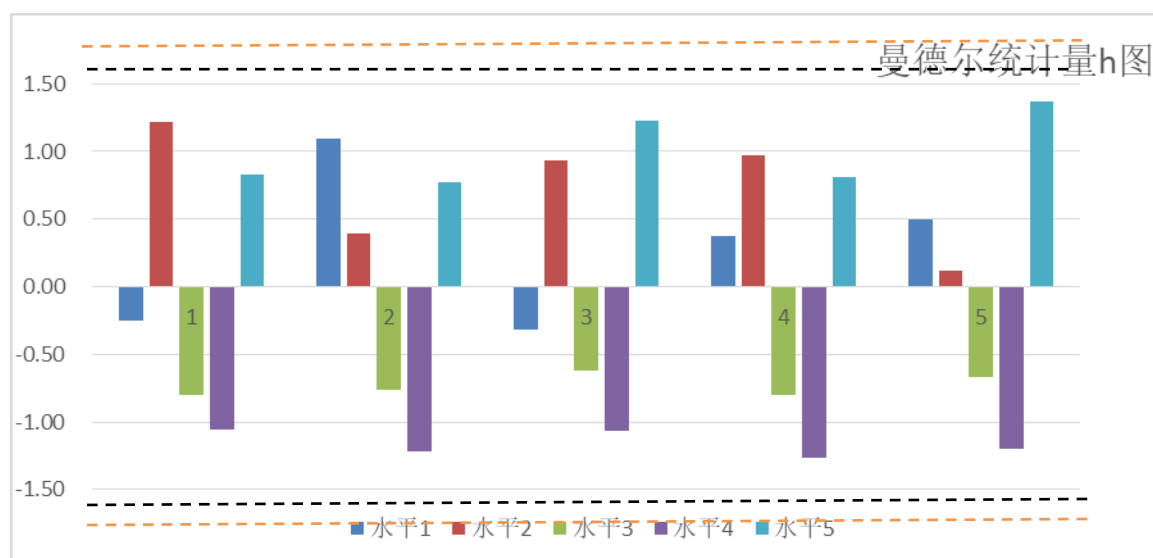


图 33 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 33 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 141 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 143，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 34，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 143 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.15	0.23	0.31	0.63	0.21
2	0.38	0.73	0.45	0.82	0.73
3	0.86	1.11	1.63*	1.16	0.82
4	1.47	1.37	0.75	0.71	1.65*
5	0.95	0.54	0.65	0.96	0.13

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

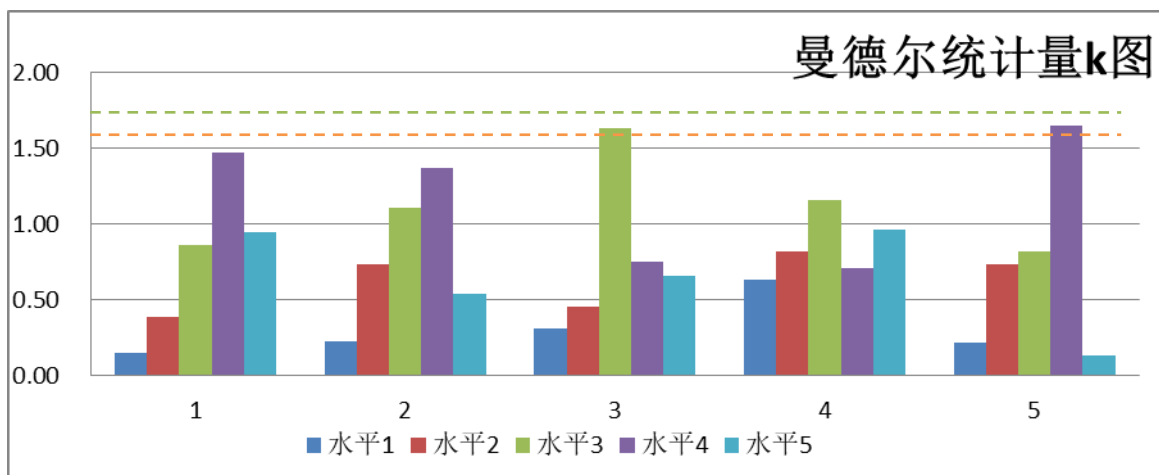


图 34 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 34 曼德尔统计量 k 值，表明水平 3、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 144。

表 144 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.54	0.47	0.67*	0.34	0.68*

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时(歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 144 可见，Cochran 法检验表明水平 3、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 145 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.0002	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001
$s_{L2}$	0.0002	0.0009	0.0004	0.0002	0.0004
$s_{R2}$	0.0004	0.0011	0.0005	0.0002	0.0006
$\hat{m}$	0.24	0.42	0.28	0.23	0.34
$s_{rj}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$s_{Rj}$	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02

5.2.1.14 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协作试验结果统计见表 146。

表 146 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	1.26	2.28	1.60	1.29	1.85
重复性标准差 (Sr)	0.05	0.08	0.08	0.04	0.08
再现性标准差 (SR)	0.07	0.17	0.09	0.07	0.11
重复性限 (r)	0.15	0.23	0.21	0.11	0.24
再现性限 (R)	0.20	0.48	0.25	0.20	0.31

1) 协作试验 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据见表 147, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量以质量分数 (w/10<sup>-6</sup>) 表示。

表 147 协作试验 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原始数据, (w/10<sup>-6</sup>)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	1.34	2.51	1.51	1.33	1.88
	1.34	2.57	1.61	1.29	1.84
	1.33	2.51	1.53	1.34	1.89
2	1.22	2.21	1.56	1.32	1.790
	1.23	2.3	1.63	1.36	1.860
	1.22	2.22	1.57	1.32	1.730



	1.26	2.29	1.62	1.37	1.850
3	1.13	2.15	1.74	1.23	1.69
	1.29	2.05	1.60	1.23	1.97
	1.24	2.01	1.44	1.18	1.86
	1.20	2.23	1.45	1.22	1.69
4	1.22	2.24	1.6	1.3	1.76
	1.27	2.11	1.5	1.15	1.83
	1.25	2.11	1.6	1.25	1.73
	1.17	2.37	1.59	1.27	1.92
5	1.29	2.35	1.73	1.35	2.02
	1.30	2.45	1.66	1.32	2.01
	1.43	2.35	1.72	1.39	1.93
	1.27	2.33	1.66	1.33	1.99
注: **表示该数据是离群值, 不参与实际计算。					

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数 ( $w/10^{-6}$ ), 结果分别见表 148、表 149。

表 148 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	1.34	3	2.53	3	1.55	3	1.32	3	1.87	3
2	1.23	4	2.26	4	1.60	4	1.34	4	1.81	4
3	1.21	4	2.11	4	1.56	4	1.21	4	1.80	4
4	1.23	4	2.21	4	1.57	4	1.24	4	1.81	4
5	1.32	4	2.37	4	1.69	4	1.35	4	1.99	4
平均值	1.27		2.29		1.59		1.29		1.86	

表 149 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	S <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>
1	0.006	3	0.035	3	0.053	3	0.026	3	0.026	3
2	0.019	4	0.047	4	0.035	4	0.026	4	0.060	4
3	0.069	4	0.100	4	0.120	4	0.024	4	0.140	4
4	0.043	4	0.124	4	0.049	4	0.065	4	0.084	4
5	0.073	4	0.054	4	0.037	4	0.028	4	0.043	4

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 148 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 150，作图来说明统计量的情况。曼德尔统计量 h 见图 35，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 150 实验室间一致性检验 h<sub>ij</sub> 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.27	1.54	-0.79	0.47	0.20
2	-0.53	-0.17	-0.02	0.84	-0.59
3	-0.84	-1.06	-0.66	-1.28	-0.67
4	-0.61	-0.47	-0.40	-0.81	-0.56
5	1.03	0.54	1.67*	0.90	1.68*

注：显著水平 1% (离群) 时 h=1.72，显著水平 5% (歧离) 时 h=1.57，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

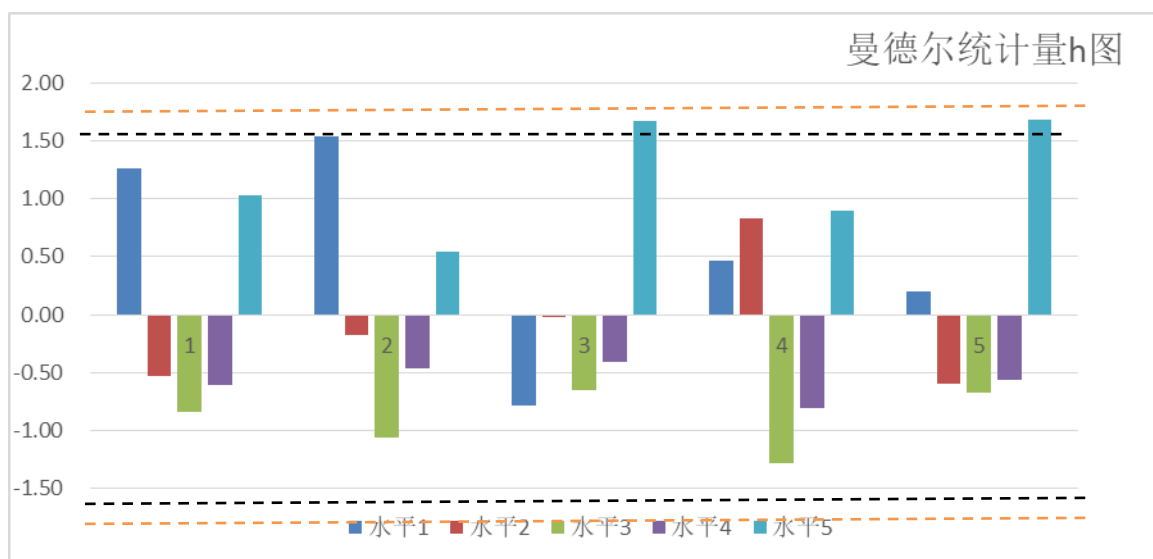


图 35 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 35 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 149 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 151，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 36，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 151 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.09	0.34	0.62	0.55	0.25
2	0.34	0.52	0.47	0.63	0.66
3	1.24	1.12	1.61*	0.56	1.54*
4	0.78	1.39	0.65	1.56*	0.93
5	1.31	0.61	0.50	0.68	0.48

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

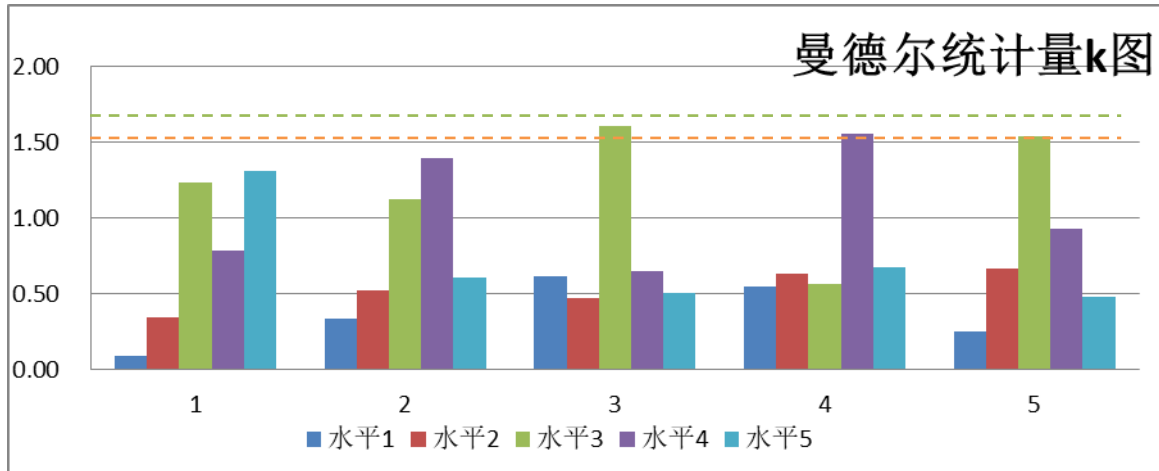


图 36 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 36 曼德尔统计量 k 值，表明水平 3、水平 4、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 152。

表 152 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.43	0.49	0.65*	0.60*	0.59

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696，显著水平 5%时(歧离) C=0.598，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 152 可见，Cochran 法检验表明水平 3、水平 4 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 153 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.0026	0.0067	0.0057	0.0014	0.0070
$s_{L2}$	0.0025	0.0216	0.0020	0.0035	0.0047
$s_{R2}$	0.0052	0.0284	0.0077	0.0049	0.0117
$\hat{m}$	1.26	2.28	1.60	1.29	1.85
$s_{rj}$	0.05	0.08	0.08	0.04	0.08

$S_{Rj}$	0.07	0.17	0.09	0.07	0.11
----------	------	------	------	------	------

5.2.1.15  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  协作试验结果统计见表 154。

表 154  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	0.18	0.33	0.22	0.19	0.26
重复性标准差 (Sr)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
再现性标准差 (SR)	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
重复性限 (r)	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03
再现性限 (R)	0.05	0.10	0.07	0.06	0.08

1) 协作试验  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  原始数据见表 155,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  含量以质量分数 ( $w/10^{-6}$ ) 表示。

表 155 协作试验  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  原始数据, ( $w/10^{-6}$ )

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.18	0.37	0.24	0.20	0.28
	0.18	0.37	0.22	0.19	0.27
	0.18	0.36	0.22	0.20	0.26
2	0.19	0.33	0.22	0.20	0.26
	0.19	0.34	0.23	0.21	0.27
	0.18	0.33	0.22	0.19	0.26
	0.19	0.34	0.23	0.20	0.25
3	0.15	0.31	0.26	0.18	0.25
	0.17	0.29	0.22	0.17	0.28
	0.18	0.31	0.21	0.18	0.25
	0.15	0.32	0.21	0.18	0.25
4	0.17	0.27	0.19	0.16	0.21
	0.17	0.28	0.21	0.16	0.23

	0.15	0.28	0.19	0.15	0.22
	0.15	0.28	0.19	0.16	0.24
5	0.19	0.34	0.26	0.21	0.30
	0.19	0.37	0.24	0.21	0.30
	0.21	0.35	0.26	0.22	0.29
	0.19	0.35	0.25	0.20	0.29

注: \*\*表示该数据是离群值, 不参与实际计算。

## 2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总, 计算单元平均值和单元标准差, 单位为质量分数 ( $w/10^6$ ), 结果分别见表 156、表 157。

表 156 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$	$\bar{y}_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.18	3	0.365	3	0.23	3	0.20	3	0.27	3
2	0.19	4	0.34	4	0.23	4	0.20	4	0.26	4
3	0.16	4	0.31	4	0.22	4	0.18	4	0.26	4
4	0.16	4	0.28	4	0.20	4	0.16	4	0.23	4
5	0.20	4	0.35	4	0.25	4	0.21	4	0.29	4
平均值	0.18		0.33		0.22		0.19		0.26	

表 157 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$	$S_{ij}$	$n_{ij}$
1	0.0012	3	0.0068	3	0.0084	3	0.0055	3	0.0067	3
2	0.0050	4	0.0058	4	0.0058	4	0.0082	4	0.0082	4
3	0.0130	4	0.0098	4	0.0221	4	0.0055	4	0.0152	4
4	0.0115	4	0.0050	4	0.0100	4	0.0050	4	0.0129	4

5	0.0092	4	0.0091	4	0.0099	4	0.0071	4	0.0050	4
---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---

### 3) 一致性和离群性的检查

对于表 156 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 158，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 37，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 158 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.31	1.10	0.13	0.42	0.32
2	0.62	0.26	0.01	0.59	-0.03
3	-0.91	-0.52	-0.05	-0.50	-0.13
4	-1.13	-1.36	-1.44	-1.45	-1.43
5	1.19	0.79	1.38	1.05	1.35

注：显著水平 1% (离群) 时  $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时  $h=1.57$ ，\* 表示该水平为歧离值，\*\* 表示该水平为离群值。

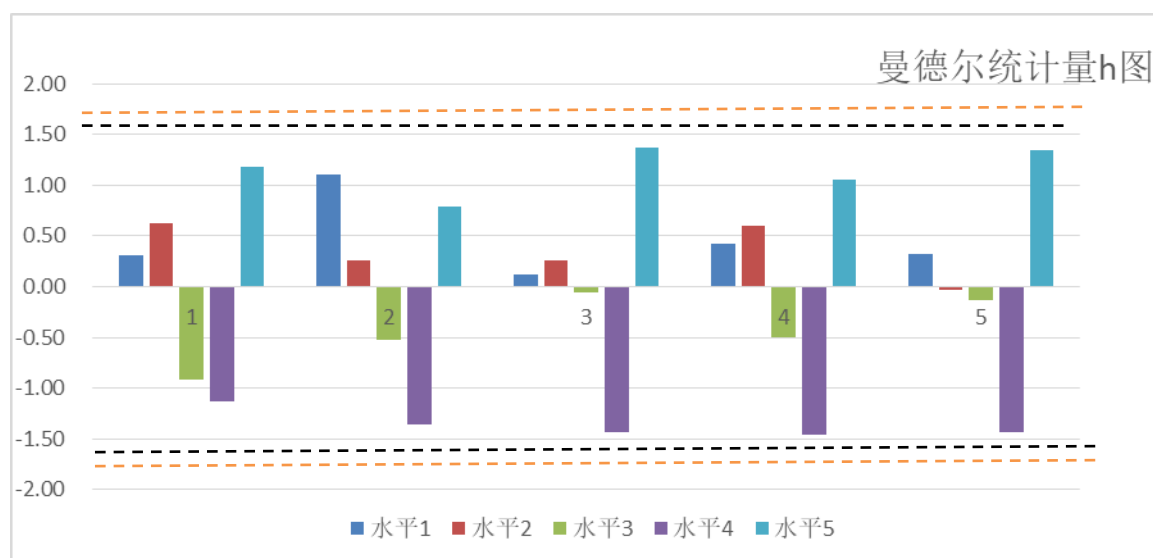


图 37 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 37 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 157 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 159，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 38，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 159 实验室内一致性检验  $k_{ij}$  表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.10	0.70	0.52	0.67	0.50
2	0.49	0.69	0.41	1.15	0.71
3	1.28	1.16	1.57*	0.77	1.32
4	1.13	0.59	0.71	0.70	1.12
5	0.90	1.08	0.70	1.00	0.43

注：显著水平 1%(离群)时  $k=1.73$ ，显著水平 5%(歧离)时  $k=1.53$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

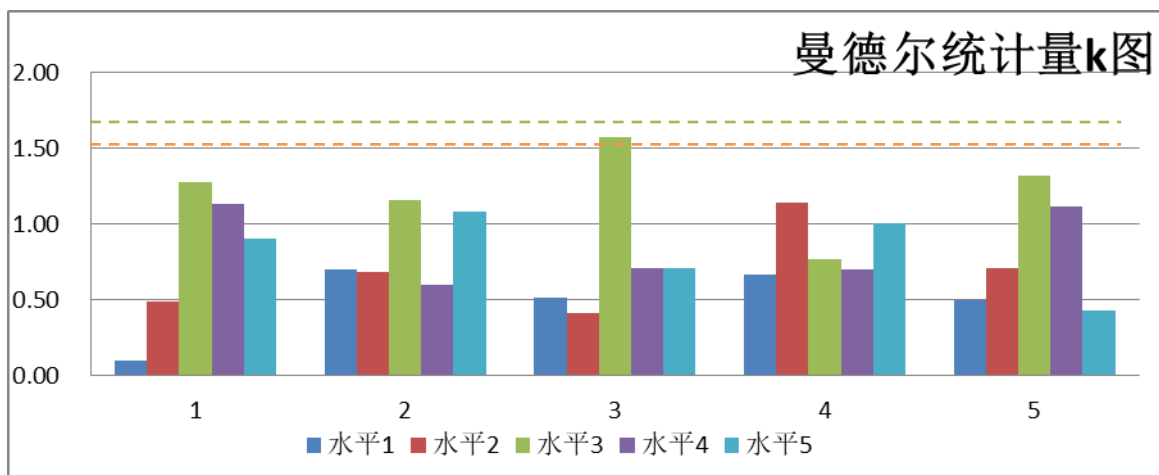


图 38 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 38 曼德尔统计量 k 值，表明水平 3 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 160。

表 160 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.41	0.34	0.62*	0.33	0.43

注：显著水平 1%(离群)时  $C=0.696$ ，显著水平 5%时(歧离)  $C=0.598$ ，\*表示该水平为歧离值，\*\*表示该水平为歧离值。

从表 160 可见，Cochran 法检验表明水平 3 有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

#### 4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 161 总平均值、重复性和再现性结果的计算值



水平 $j$	1	2	3	4	5
$p_j$	5	5	5	5	5
$s_r^2$	0.0001	0.0001	0.0002	0.0000	0.0001
$s_L^2$	0.0002	0.0012	0.0004	0.0004	0.0006
$s_R^2$	0.0003	0.0013	0.0006	0.0005	0.0007
$\hat{m}$	0.18	0.33	0.22	0.19	0.26
$s_{rj}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$s_{Rj}$	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03

### 5.2.2 精密度与 $m$ 的关系

经线性迭代回归，分别得重复性和再现性的线性回归方程。

表 162 精密度与  $m$  的函数关系式

元素	水平范围 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
$Y_2O_3$	18.58~36.99	$r = 0.0509m + 0.8812$	$R = 0.2247m - 1.2119$
$La_2O_3$	19.34~33.65	$r = 0.0333m + 1.3765$	$R = 0.2629m - 1.1135$
$CeO_2$	43.45~83.15	$r = 0.0573m + 1.118$	$R = 0.0491m + 2.4305$
$Pr_6O_{11}$	5.97~11.74	$r = 0.0711m + 0.3871$	$R = 0.0581m + 0.6992$
$Nd_2O_3$	24.65~52.49	$r = 0.0617m + 0.4522$	$R = 0.1084m + 1.1839$
$Sm_2O_3$	4.94~11.20	$r = 0.2151m - 0.8301$	$R = 0.1895m - 0.3148$
$Eu_2O_3$	2.14~4.80	$r = 0.0825m + 0.0279$	$R = 0.0969m + 0.1161$
$Gd_2O_3$	4.57~10.36	$r = 0.0271m + 0.3752$	$R = 0.2641m + 0.0233$
$Tb_4O_7$	0.73~1.49	$r = 0.1157m - 0.0061$	$R = 0.065m + 0.1979$
$Dy_2O_3$	3.55~7.38	$r = 0.1013m - 0.1017$	$R = 0.3361m - 0.6378$
$Ho_2O_3$	0.65~1.32	$r = 0.069m + 0.0138$	$R = 0.2637m - 0.0791$
$Er_2O_3$	1.63~3.12	$r = 0.0309m + 0.158$	$R = 0.3335m - 0.2876$
$Tm_2O_3$	0.23~0.42	$r = 0.0663m + 0.0131$	$R = 0.2246m - 0.0031$
$Yb_2O_3$	1.26~2.28	$r = 0.1136m - 0.0013$	$R = 0.263m - 0.1492$
$Lu_2O_3$	0.18~0.33	$r = 0.0063m + 0.0279$	$R = 0.3093m - 0.0011$

注：表中  $m$  为  $n$  次测定含量平均值。

---

## 六、与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

本标准符合国家现行相关法律、法规、规章和强制性国家标准要求。

## 七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

## 八、废止现行有关标准的建议

本标准不涉及对现行标准的废止。

## 九、其他应予说明的事项

无。

附录 B(资料性附录)  
单元素标准储备溶液的配制

警示——本标准所用高纯八氧化三铀具有放射性。每个实验室都有责任维护有关法则中关于本方法所提及的化学物质安全处理规定。参与化学分析的所有人员都应有化学实验室安全常识。

C.1 氧化钇标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钇 ( $Y_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.2 氧化镧标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镧 ( $La_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，用水润湿，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

C.3 氧化铈标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯二氧化铈 ( $CeO_2$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，并加 2 mL 过氧化氢，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.4 氧化镨标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯氧化镨 ( $Pr_6O_{11}$ ) 于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1) 低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.5 氧化钕标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钕 ( $Nd_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.6 氧化钐标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钐 ( $Sm_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.7 氧化铕标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二铕 ( $Eu_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.8 氧化钆标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二钆 ( $Gd_2O_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.9 氧化铽标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯氧化铽 ( $Tb_4O_7$ )，置于 150 mL 烧杯中，10 mL 硝酸 (1+1)，并加 5 mL 过氧化氢低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

---

C.10 氧化镧标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二镧 ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.12 氧化钬标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钬 ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.13 氧化铒标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二铒 ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.14 氧化铥标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二铥 ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.15 氧化镱标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镱 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.16 氧化镱标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镱 ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.17 铼标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.144 1 g 高纯铼酸铵 ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ )，置于烧杯中，用水溶解。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.18 铑标准溶液 (0.1 mg/mL)

准确称取 0.038 6g 光谱纯氯铑酸铵  $[(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ ，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸和少量氯化钠溶解。移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸 (1+9) 稀释至刻度，摇匀。