

# 团 体 标 准

T/CREIS 54002—2018

## 稀土产品成分分析质量控制技术规范 第 2 部分 单一稀土金属及其氧化物 成分分析

Specification of quality control for chemical analysis of rare earth products

Part 2: Chemical analysis of individual rare earth metals and oxides

2018-04-24 发布

2018-04-24 实施

中国稀土行业协会  
中国稀土学会

发布

# 前言

XX XXXX.XX—201X《稀土产品成分分析质量控制技术规范》的第2部分。

本部分由中国稀土行业协会提出。

本部分由中国稀土行业协会检测与标准分会归口。

本部分由国标（北京）检验认证有限公司起草。

本部分由包头稀土研究院、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、湖南稀土金属材料研究院、江阴加华新材料资源有限公司和赣州有色冶金研究所参加起草。

本部分主要起草人：刘鹏宇、刘英、臧慕文、田佳、鲍叶琳、童坚、刘冰。

本部分参加起草人：金斯琴高娃、陈燕、刘荣丽、赵萍红、刘鸿、王丹、张鹏、单丽娟、黎英、王东杰、董涛、朱红春、谢璐、刘春、樊成美、姚京璧。

本部分为首次发布。

# 稀土产品成分分析质量控制技术规范

## 第 2 部分 单一稀土金属及其氧化物成分分析

### 1. 范围

本部分规定了单一稀土金属及其氧化物样品化学成分分析质量管理的基本要求。

本部分适用于单一稀土金属及其氧化物样品化学成分分析的质量控制。

### 2. 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 14635 稀土金属及其化合物中稀土总量的化学分析方法

GB/T 12690 稀土金属及氧化物中非稀土杂质化学分析方法

GB/T 18115 稀土金属及氧化物中稀土杂质化学分析方法

### 3 基本要求

#### 3.1 样品

3.1.1 按照本标准第 1 部分 5.1 样品的要求，进行样品接收、标识、制备及存储。

3.1.2 样品包装应符合分析的要求，防止稀土金属样品氧化及稀土氧化物吸潮。

3.1.3 对于稀土金属样品，在去除表面氧化层后，进行取制样（有条件的情况下，尽量在隔绝空气的状态下取制样，尽量避免因取制样操作不当导致样品氧化），并立即称量。对于纯度较高的样品，在取制备环节，还应避免环境和制样设备对样品的沾污。

3.1.4 样品应存储在干燥器中；对于不同基体的样品，实验室应分别储存，防止稀土之间的相互沾污。

#### 3.2 测试方法

3.2.1 优先选择国家颁布的“国家标准”和“行业标准”作为检测方法。实验室应证实自己具备采用“国家标准”和“行业标准”分析方法进行检测的能力。

3.2.2 当采用客户提供的企业标准或合同双方约定的验收标准作为检测方法时，应确认方法的可靠性并进行不确定度评定后才能使用，当认为客户建议的方法已作废或非现行有效，实验室应通知客户。

3.2.3 当采用自行制定的企业标准方法进行测试时，需告知客户。自行制定企业标准方法，应由有资格的人员根据企业现有资源条件和需求情况，进行方法研究。通过比对或其它方法验证其准确度（正确度和精密度）、进行不确定度评定，经过审批程序，方可运行使用，并在运行中进一步修改和完善。

3.2.4 在没有合适的检测方法时，经客户同意可采用国外标准或有关科技文献或杂志上发表的方法，但需确认了它的可靠性并进行不确定度评定后才能使用。

3.2.5 同一组分有两个或两个以上分析方法时，应根据样品的基体组成和待测组分含量大致范围选择适宜的分析方法。测量值应在所使用分析方法的有效测量范围之内。

3.2.6 标准管理人员和实验室负责人必须跟踪所有指导性文件，特别是标准的变化，确保其现行有效。

### 3.3 分析过程中的质量控制

#### 3.3.1 控制原则

正确度控制与精密度控制并重。

#### 3.3.2 控制方法

试样的每个分析批次，均应同步插入标准样品/标准物质或控制样品，同时采用重复试样试验和空白试验。

##### 3.3.2.1 采用标准样品/标准物质

每 10 个独立测试应插入一个标准样品/标准物质。标准样品/标准物质应：

——在每个分析批试样中随机插入。

——同一标准样品/标准物质不能既用作校准曲线又用于同一测试过程的质量监控。

——选择标准样品/标准物质应：

- 1) 含量水平与预期应用的水平相适应；
- 2) 基体与待测样品的基体应尽可能接近；
- 3) 应与待测样品具有相同的形态；
- 4) 使用应在其注明的有效期限之内，并符合贮存条件；
- 5) 标准值不确定度应满足客户对分析质量的预期。

##### 3.3.2.2 加标回收试验

如没有合适的标准样品/标准物质或控制样品，且元素含量为微量或痕量时，应采用加标回收试验，加标回收试验应：

——每次样品分析时，同时做 2 个或以上加标回收。

——加标量应与样品中被测组分量相匹配，即“相近原则”，一般应为样品原含量同一数量级水平或原含量的 1~2 倍。最好选择在加标前测得量的附近。加标后的总量不超过测定上限

### 3.3.2.3 重复分析

独立进行两次平行测定，取其平均值。

### 3.3.2.4 空白试验

当方法规定需进行空白试验时，每次随同样品带 2 个空白，与样品同时进行分析。

## 3.3.3 控制指标

### 3.3.3.1 正确度控制指标

(1)标准样品/标准物质的分析结果允许差采用其标准值的扩展不确定度及所采用方法的再现性限作为判定依据。标准样品/标准物质中某一组分的分析结果与标准值的差应不大于  $CD'$ 。 $CD'$ 按下式计算：

$$CD' = \sqrt{\delta_E^2 + U^2}$$

式中： $\delta_E$ —相应测试标准规定的测定结果的再现性限或允许差

$U$ —标准物质/标准样品标准值的扩展不确定度

(2)样品中某组分的加标回收率限值见表 1~表 3。当回收率在限值以内时，判定合格，超出限值为不合格。

表 1 ICP-AES 法回收率限值

元素含量范围 w/%	回收率限值 R/%	
	测定时波动较大的杂质元素	测定时波动较小的杂质元素
0.0001~0.0020	80~120	85~115
>0.0020~0.010	90~110	92~108
>0.010~0.10	95~105	95~105
>0.10~0.20	97~103	97~103

表 2 ICP-MS 法回收率限值

含量范围 w/%	回收率限值 R/%

	需预分离的稀土杂质、Al, Zn	可直接测定的稀土杂质及其它非稀土杂质
0.00005~0.0010	70~130	80~120
>0.0010~0.0050	80~120	85~115
>0.0050~0.050	95~105	95~105

表 3 分光光度法回收率限值

含量 w/%	回收率限值 R/%	
	Si, P, Fe	Cl
0.0001~0.0010	85~115	—
>0.0010~0.0050	90~110	—
>0.0050~0.020	90~110	85~115
>0.020~0.10	95~105	90~110

注：表 1~表 3 是以氧化镧、氧化钆为试样，进行回收率试验并统计得到的回收率数据。

### 3.3.3.2 精密度控制指标

- (1) 依据客户要求或相应规定执行。
- (2) 采用标准方法分析，单个实验室检测时，分析结果需满足分析方法重复性限 ( $r$ ) 的要求；多个实验室进行协同实验时，分析结果需满足分析方法再现性限 ( $R$ ) 的要求，否则需重新实验。非标方法参照标准方法的重复性限和再现性限。

### 3.3.3.3 空白试验

- (1) 在痕量组分的分析中，当空白试验值与样品分析值接近时，该分析结果无效，应采用检出限更低的分析方法或更有效的富集手段，或采用行之有效的方法将空白降至可以忽略不计的程度。
- (2) 当空白试验值与样品分析值接近，并且该值接近方法定量限时，可以按照小于定量限报出分析结果；当空白试验值高于方法定量限时，需采用行之有效的方法将空白降至可以忽略不计的程度。
- (3) 当空白试验值基本稳定，并不可忽略时，必须用空白值校正样品的分析结果。
- (4) 当空白试验值波动大，并高于方法定量限时，实验室应查找原因，并重新证实本实验室采用该方法的能力，适当提高该方法在本实验室的定量限。

## 3.4 检测结果的质量评价方法

### 3.4.1 方法比对和仪器比对

3.4.1.1 实验室应根据需要安排采用不同原理的分析方法或不同仪器进行分析结果比对。

3.4.1.2 两种分析方法或两种仪器的两次测定结果可用下式判定是否合格。

$$E_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}}$$

式中： $x_1$  和  $x_2$ ——两种分析方法或两种仪器的两次测定结果；

$U_1$  和  $U_2$ ——两种分析方法或两种仪器的扩展不确定度 ( $k=2$ )。

当  $|E_n| \leq 1$  时，则比对结果合格； $|E_n| > 1$  时，不合格，应分析原因，并采取整改措施。

### 3.4.2 人员比对

3.4.2.1 实验室应根据需要安排不同人员采用同一分析方法，独立进行比对实验。

3.4.2.2 同一方法不同人员两次测定结果可用下式判定是否合格。

$$E_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}U}$$

式中： $x_1$  和  $x_2$ ——两人的两次测定结果

$U$ ——分析方法的扩展不确定度 ( $k=2$ )

当  $|E_n| \leq 1$  时，则比对结果合格； $|E_n| > 1$  时，不合格，应分析原因，并采取整改措施。

### 3.4.3 留样再测

3.4.3.1 实验室根据需要，安排将曾经检测过的样品作为盲样，由原检验人员再次进行测试，并比对两次测定结果。

3.4.3.2 同一人两次测定结果可用下式判定是否合格。

$$E_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}U}$$

式中： $x_1$  和  $x_2$ ——同一人的两次测定结果

$U$ ——分析方法的扩展不确定度 ( $k=2$ )

当  $|E_n| \leq 1$  时，则比对结果合格； $|E_n| > 1$  时，不合格，应分析原因，并采取整改措施。

### 3.4.4 实验室间比对

3.4.4.1 实验室可以定期、不定期或根据需要参加实验室间比对 (含能力验证)。

3.4.4.2 两个实验室的两次测定结果可用下式判定是否合格。

$$E_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} \text{ 式中： } x_1 \text{ 和 } x_2 \text{——两个实验室的两次测定结果；}$$

$U_1$  和  $U_2$ ——两个实验室采用分析方法的不确定度 ( $k=2$ )

当 $|E_n| \leq 1$ 时，则比对结果合格； $|E_n| > 1$ 时，不合格，应分析原因，并采取整改措施。

### 3.4.5 控制图评价

依据 GB/T 4091 绘制控制图，并根据常规控制图的判断准则，从分析过程的一个特定统计量（如平均值、标准偏差、极差等）的变化趋势及时判断、评估分析过程是否处于统计控制中，并及时采取相应的措施。

### 3.4.6 不确定度评定

依据 JF 1059.1 评定测量不确定度，从而评价和定量表征测试结果的质量。不确定度越小，结果与真值越靠近，其质量越高；不确定度越大，结果与真值偏离越远，其质量越低。

### 3.4.7 客户评价

实验室应建立客户满意评估管理体系，通过客户满意度信息采集、分析、改进、实现的往复运作，促进客户满意度的不断提高。

### 3.4.8 综合评价

实验室应根据试样特性、工作经验、各种质量信息和有关专业知识对分析结果进行相关性分析、趋势分析和合理性分析，综合评估分析质量。

## 3.5 仪器设备

3.5.1 按标准要求，定期进行校准（检定）和期间核查，保证仪器设备的溯源性。

3.5.2 分析样品前，应对仪器性能参数逐项检查，调试到最佳状态。

3.5.3 分析样品时，标准系列、空白及控制样品等应同时测量。

3.5.3.1 用空白试液的测量值评估试剂、纯水的质量和环境污染情况。

3.5.3.2 用控制样品考察仪器和分析条件是否受控。

3.5.3.3 用标准系列绘制的工作曲线之斜率和截距判断仪器测量是否正常。

## 3.6 计量器具

吸量管、容量瓶、比色管等计量器具应进行校准，合格后方可使用，每次使用前应洗涤干净。由于稀土基体种类多，为防止计量器具在使用过程中交叉沾污试液，尽量分基体使用计量器具

## 3.7 标准溶液

3.7.1 必须采用有证标准溶液。

3.7.2 采用有证标准溶液配制标准工作溶液时，应进行验证。

3.7.3 有证标准溶液逐级稀释时，稀释倍数不大于 50 倍，最小移取体积不小于 5mL。

3.7.4 标准溶液应在规定的存放时间内使用。

### 3.8 纯水和试剂

3.8.1 实验用水执行 GB/T 6682 的要求。

3.8.2 新购买的试剂要进行符合性验收。

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

## 附录 A (资料性附录)

### 称量法测定金属镧中稀土总量的测量不确定度评定

#### A.1 测定步骤

称取 1.00g (精确至 0.0001g) 金属镧试样, 置于烧杯中, 用酸溶解, 定容于 100mL 容量瓶中。分取 20.00mL 试液, 用氨水沉淀稀土, 以分离钙、镁等; 以盐酸溶解稀土, 在 pH1.8~2 的条件下用草酸沉淀稀土, 以分离铁等。于 950℃ 将草酸稀土灼烧成氧化物, 称其质量, 计算稀土总量。

#### A.2 数学模型

质量分数计算式

$$w(\text{REO}) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $m_1$ —铂坩埚及烧成物的质量;

$m_2$ —铂坩埚的质量;

$m_0$ —试料的质量;

$V_0$ —试液总体积;

$V_1$ —试液分取体积;

$f$ —氧化镧换算为镧的换算系数,  $f=0.8526$ 。

#### A.3 测量不确定度的来源

由数学模型, 测量不确定度的来源主要有

- (1) 天平称取试样质量引入的标准不确定度  $u(m)$ ;
- (2) 天平称取沉淀质量引入的标准不确定度  $u(m_1 - m_2)$ ;
- (3) 试液定容总体积的标准不确定度  $u(V_0)$ ;
- (4) 试液分取体积的标准不确定度  $u(V_1)$ ;
- (5) 氧化镧换算为镧的换算系数的标准不确定度  $u(f)$ ;
- (6) 重复性实验引入的标准不确定度  $u(rep)$ 。

#### A.4 各标准不确定度分量的评定

##### (1) 天平称取试样质量引入的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

称取试样的质量为 1.0000g。根据证书, 电子天平最大允许差为  $\pm 0.1\text{mg}$ , 称量两次, 一次是空盘, 一次是盘加试样。按均匀分布,  $k = \sqrt{3}$ 。

称取试样质量的标准不确定度为

$$u(m) = \sqrt{2 \times (0.1/\sqrt{3})^2} = 0.082\text{mg}$$

相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(m) = 0.082 / 1000 = 8.2 \times 10^{-5}$$

**(2) 天平称取沉淀质量引入的标准不确定度  $u(m_1 - m_2)$  的评定**

天平称取沉淀加坩埚质量与称取空白加坩埚质量，因使用同一台天平操作，其由天平允许差随机引入的测量不确定度可相互抵消，不再评定。

**(3) 试料溶液定容体积  $V_0$  的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_0)$  的评定**

试料溶液定容于 100 mL 容量瓶中。因试料进行多次测定时，容量瓶都是随机取用，其体积误差引入的标准不确定度，已包含在重复性实验引入的标准不确定度中，所以不再另行评定。

**(4) 分取试料溶液的体积  $V_1$  的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_1)$  的评定**

使用 20mL 单标线吸量管分取试料溶液。因试料进行多次测定时，吸量管都是随机取用，其体积误差引入的标准不确定度，已包含在重复性实验引入的标准不确定度中，所以不再另行评定。

**(5) 氧化镧换算为镧的换算系数的标准不确定度  $u(f)$**

据 2007 年 IUPAC 元素周期表中查得的镧和氧的相对原子质量分别为 138.9055 (3) 和 15.9994(3)，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。

镧的相对原子质量的标准不确定度为

$$u(A_{\text{La}}) = 3 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 1.8 \times 10^{-4}$$

镧的相对原子质量的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(A_{\text{La}}) = 1.8 \times 10^{-4} / 138.9055 = 1.3 \times 10^{-6}$$

氧的相对原子质量的标准不确定度为

$$u(A_{\text{O}}) = 3 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 1.8 \times 10^{-4}$$

氧化镧的相对分子质量的标准不确定度为

$$u(M_{\text{La}_2\text{O}_3}) = \sqrt{2 \times (1.8 \times 10^{-4})^2 + 3 \times (1.8 \times 10^{-4})^2} = 4.0 \times 10^{-4}$$

氧化镧的相对分子质量的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(M_{\text{La}_2\text{O}_3}) = 4.0 \times 10^{-4} / (2 \times 138.9055 + 3 \times 15.9994) = 1.2 \times 10^{-6}$$

换算系数  $f$  的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(A_{\text{La}}) + u_{\text{rel}}^2(M_{\text{La}_2\text{O}_3})} = \sqrt{(1.3 \times 10^{-6})^2 + (1.2 \times 10^{-6})^2} = 1.8 \times 10^{-6}$$

**(6) 重复性实验引入的标准不确定度  $u(\text{rep})$  的评定**

称取 8 份试样，按测定方法测定，结果见表 A.1。

表 A.1 稀土总量重复测定结果

测定值 $w/\%$	平均值 $\bar{w}/\%$	单次测定值的 标准偏差 $s(w)/\%$	测定值平均值的 标准偏差 $s(\bar{w})/\%$
99.39, 99.61, 99.60, 99.37, 99.77, 99.62, 99.56, 99.61	99.57	0.13	0.046

由表 A.1，重复性实验引入的标准不确定度为

$$u(rep) = s / \sqrt{n} = 0.13\% / \sqrt{8} = 0.046\%$$

相对标准不确定度为

$$u_{rel}(rep) = 0.046 / 99.57 = 4.6 \times 10^{-4}$$

#### A.5 稀土总量质量分数的合成标准不确定度和扩展不确定度

将各相对标准不确定度分量列于表 A.2。

表 A.2 各相对标准不确定度分量

不确定度来源	不确定度分量	量值
天平称取试样的质量	$u_{rel}(m)$	$8.2 \times 10^{-5}$
氧化镧算为镧的换算系数	$u_{rel}(f)$	$1.8 \times 10^{-6}$
重复性实验	$u_{rel}(rep)$	$4.6 \times 10^{-4}$

相对合成标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{rel}(w) &= \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(f) + u_{rel}^2(rep)} \\ &= \sqrt{(8.2 \times 10^{-5})^2 + (1.8 \times 10^{-6})^2 + (4.6 \times 10^{-4})^2} = 4.7 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

稀土总量的测定平均值为

$$w = 99.57\% u_{rel}(w)$$

合成标准不确定度为

$$u(w) = 99.57\% \times 4.7 \times 10^{-4} = 0.047\%$$

取包含因子  $k=2$ ，稀土总量质量分数的扩展不确定度为

$$U(w) = 0.047\% \times 2 = 0.10\%$$

稀土总量的质量分数为

$$w = 99.57\% \pm 0.10\% \quad (k=2)$$

比较各相对标准不确定度分量，影响稀土总量测量不确定度主要因素是测量重复性、样品称量，而换算系数的不确定度很小，可忽略不计。

## 附录 B

### (资料性附录)

#### EDTA 络合滴定法测定金属钆中稀土总量的测量不确定度评定

##### B.1 测定步骤

称取 1.00g (精确至 0.0001g) 金属钆试样, 置于 150mL 的烧杯中, 加 20mL 水, 5mL 盐酸 (1+1), 盖上表面皿, 低温加热溶解完全后, 冷却至室温, 将溶液移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。移取 10.00mL 试液于 250mL 三角瓶中, 加 50mL 水, 0.2g 抗坏血酸, 2mL 磺基水杨酸 (100g/L), 1 滴甲基橙 (2g/L), 用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调节溶液刚变为黄色, 加 5mL 六次甲基四胺缓冲溶液(pH5.5), 2 滴二甲酚橙 (2g/L), 用 EDTA 标准滴定溶液 ( $c \approx 0.02\text{mol/L}$ ) 滴定至溶液由红色刚变为黄色即为终点。

##### B.2 数学模型

稀土总量 (以钆计) 的质量分数计算式

$$w = \frac{c \cdot V \cdot M_{\text{Sm}}}{m}$$

式中

$w$ —稀土总量的质量分数;

$c$ —EDTA 标准溶液的实际浓度;

$V$ —滴定试液时消耗 EDTA 标准滴定溶液的总体积;

$m$ —试料的质量;

$M_{\text{Sm}}$ —钆的摩尔质量。

##### B.3 测量不确定度的来源

由数学模型, 测量不确定度的来源主要有

- (1) EDTA 标准滴定溶液浓度的标准不确定度  $u(c)$ ;
- (2) 滴定试液时消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的标准不确定度  $u(V)$ ;
- (3) 天平称取试样质量引入的标准不确定度  $u(m)$ ;
- (4) 钆的摩尔质量的标准不确定度  $u(M_{\text{Sm}})$ ;
- (5) 重复性实验引入的标准不确定度  $u(rep)$ 。

##### B.4 各标准不确定度分量的评定

###### (1) EDTA 标准滴定溶液浓度标准不确定度 $u(c)$ 的评定

EDTA 标准滴定溶液的标定: 移取 25.00mL 锌标准溶液(1g/L)于 250mL 三角瓶中, 加 50 mL 水, 1 滴甲基橙指示剂 (2g/L), 用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调节溶液刚变为黄色,

加 5mL 六次甲基四胺缓冲溶液(pH5.5), 2 滴二甲酚橙 (2g/L), 用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由红色刚变为黄色为终点。平行标定 3 份, 所消耗的 EDTA 标准滴定溶液体积的极差值不应超过 0.10ml, 取其平均值。

数学模型

EDTA 标准滴定溶液实际浓度的计算式

$$c = \frac{\rho \cdot V_1}{V_2 \cdot M_{Zn}}$$

式中

$c$ —EDTA 标准滴定溶液的实际浓度;

$\rho$ —锌标准溶液的浓度;

$V_1$ —分取锌标准溶液的体积;

$V_2$ —滴定锌消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积;

$M_{Zn}$ —锌的摩尔质量。

a. 锌标准溶液浓度的标准不确定度  $u(\rho)$  的评定

测量所使用的锌标准储备液质量浓度为 1000 $\mu$ g/mL, 标准证书给出的相对扩展不确定度为 0.7%, 包含因子为 2。

相对标准不确定度为

$$u(c_0) = 0.7\% / 2 = 3.5 \times 10^{-3}$$

b. 标定 EDTA 标准滴定溶液时移取锌标准溶液体积的标准不确定度  $u(V_1)$  的评定

1) 使用 A 级 50mL 吸量管, 移取锌标准溶液于 300mL 锥形瓶中进行滴定, A 级 50mL 吸量管 20 $^{\circ}$ C 时允许差为  $\pm 0.05$ mL, 按三角分布,  $k = \sqrt{6}$ 。

换算成标准不确定度为

$$u_1(V_1) = 0.05 / \sqrt{6} = 0.020 \text{ mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(V_1) = 0.020 / 50 = 4.0 \times 10^{-4}$$

2) 实验室温度在  $\pm 3^{\circ}$ C 间变化, 由使用与校正温度不同而引起的体积变化, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 按三角分布,  $k = \sqrt{6}$ 。换算成标准不确定度为

$$u_2(V_1) = 50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{6} = 0.013 \text{ mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{2,\text{rel}}(V_1) = 0.013 / 50 = 2.6 \times 10^{-4}$$

标定 EDTA 标准滴定溶液时移取锌标准溶液体积的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{(4.0 \times 10^{-4})^2 + (2.6 \times 10^{-4})^2} = 4.8 \times 10^{-4}$$

c. 标定 EDTA 标准滴定溶液时滴定体积的标准不确定度  $u(V_2)$  的评定

1) 使用 A 级 50mL 滴定管, 三次滴定所消耗 EDTA 标准溶液的平均体积为 40.15mL,

其 20°C 时允许差为  $\pm 0.05\text{mL}$ , 按三角分布,  $k = \sqrt{6}$ 。

换算成标准不确定度为

$$u_1(V_2) = 0.05 / \sqrt{6} = 0.021\text{mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(V_2) = 0.021 / 40.15 = 5.2 \times 10^{-4}$$

2) 实验室的温度在  $\pm 3^\circ\text{C}$  实验间变化, 由使用与校正温度不同而引起的体积变化, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$ , 按三角分布,  $k = \sqrt{6}$ 。

换算成标准不确定度为

$$u_2(V_2) = (40.15 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) / \sqrt{6} = 0.010\text{mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{2,\text{rel}}(V_2) = 0.010 / 40.15 = 2.5 \times 10^{-4}$$

标定 EDTA 标准滴定溶液时滴定体积的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{(5.2 \times 10^{-4})^2 + (2.5 \times 10^{-4})^2} = 5.8 \times 10^{-4}$$

d. 标定 EDTA 标准滴定溶液时重复性实验引入的标准不确定度  $u_b(\text{rep})$

称取 3 份试样, 按标定方法标定, 结果见表 B.1。

表 B.1 标定 EDTA 标准滴定溶液时重复测定结果

序号	标定值 $c/\text{mol/L}$	平均值 $\bar{c}/(\text{mol/L})$	单次标定值的 标准偏差 $s(c)/(\text{mol/L})$	标定值平均值的 标准偏差 $s(\bar{c})/(\text{mol/L})$
1	0.01905	0.01905	$1.5 \times 10^{-5}$	$8.7 \times 10^{-6}$
2	0.01903			
3	0.01906			

由表 B.1, 标定 EDTA 时重复性标准不确定度为

$$u_b(\text{rep}) = s(c) / \sqrt{n} = 1.5 \times 10^{-5} / \sqrt{3} = 8.7 \times 10^{-6} \text{mol/L}$$

标定 EDTA 时重复性相对标准不确定度为

$$u_{b,\text{rel}}(\text{rep}) = 8.7 \times 10^{-6} / 0.01905 = 4.6 \times 10^{-4}$$

EDTA 标准滴定溶液浓度的相对标准不确定度  $u(c)$  为

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{b,rel}}^2(\text{rep})}$$

$$= \sqrt{(3.5 \times 10^{-3})^2 + (4.8 \times 10^{-4})^2 + (5.8 \times 10^{-4})^2 + (4.6 \times 10^{-4})^2} = 3.6 \times 10^{-3}$$

## (2) 滴定试液时消耗 EDTA 标准溶液体积的标准不确定度 $u(V)$ 的评定

a. 使用 A 级 50mL 滴定管，8 次滴定所消耗 EDTA 标准溶液的平均体积为 34.78mL，其 20°C 时允许差为  $\pm 0.05\text{mL}$ ，按三角分布， $k = \sqrt{6}$ 。

换算成标准不确定度为

$$u_1(V) = 0.05 / \sqrt{6} = 0.021\text{mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(V) = 0.021 / 34.78 = 6.0 \times 10^{-4}$$

b. 实验室的温度在  $\pm 3^\circ\text{C}$  实验间变化，由使用与校正温度不同而引起的体积变化，水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$ ，按三角分布， $k = \sqrt{6}$ 。

换算成标准不确定度为

$$u_2(V) = 34.78 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{6} = 8.9 \times 10^{-3}\text{mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{2,\text{rel}}(V) = 8.9 \times 10^{-3} / 34.78 = 2.6 \times 10^{-4}$$

滴定试液时消耗 EDTA 标准溶液体积的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{(6.0 \times 10^{-4})^2 + (2.6 \times 10^{-4})^2} = 6.5 \times 10^{-4}$$

## (3) 天平称取试样质量引入的标准不确定度 $u(m)$ 的评定

称取试样的质量为 1.0036g，根据证书，电子天平最大允许差为  $\pm 0.1\text{mg}$ ，称量两次，一次是空盘，一次是盘加试样。按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。

称取试样质量的标准不确定度为

$$u(m) = \sqrt{2 \times (0.1 / \sqrt{3})^2} = 0.082\text{mg}$$

相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(m) = 0.082 / 1003.6 = 8.2 \times 10^{-5}$$

## (4) 钐的摩尔质量的标准不确定度 $u(M_{\text{Zr}})$ 的评定

据 2007 年 IUPAC 元素周期表中查得的钐的相对原子质量为 150.36(2)，因此钐的摩尔质量  $M_{\text{Sm}} = 150.36\text{g/mol}$ ，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。

钐的摩尔质量的标准不确定度为

$$u(M) = 2 \times 10^{-3} / \sqrt{3} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ g/mol}$$

相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(M) = 1.2 \times 10^{-3} / 150.36 = 8.0 \times 10^{-6}$$

### (5) 重复性实验引入的标准不确定度 $u(\text{rep})$ 的评定

称取 8 份试样，按测定方法测定，结果见表 B.2。

表 B.2 稀土总量（以钐计）重复测定结果

序号	测定值 $w/\%$	平均值 $\bar{w}/\%$	单次测定值的 标准偏差 $s(w)/\%$	测定值平均值的 标准偏差 $s(\bar{w})/\%$
1	99.35	99.35	0.106	0.037
2	99.18			
3	99.27			
4	99.29			
5	99.50			
6	99.47			
7	99.39			
8	99.31			

由表 6-8，重复性实验引入的标准不确定度为

$$u(\text{rep}) = s(w) / \sqrt{n} = 0.106\% / \sqrt{8} = 0.037\%$$

相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 0.037 / 99.35 = 3.7 \times 10^{-4}$$

### B.5 稀土总量质量分数的合成标准不确定度和扩展不确定度

将各相对标准不确定度分量列于表 B.3。

表 B.3 各相对标准不确定度分量

不确定度来源	不确定度分量	量值
EDTA 标准滴定溶液浓度	$u_{\text{rel}}(c)$	$3.6 \times 10^{-3}$
滴定试液时消耗 EDTA 标准滴定溶液体积	$u_{\text{rel}}(V)$	$6.5 \times 10^{-4}$
天平称取试样的质量	$u_{\text{rel}}(m)$	$8.2 \times 10^{-5}$
钐的摩尔质量	$u_{\text{rel}}(M_{\text{Sm}})$	$8.0 \times 10^{-6}$
重复性实验	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	$3.7 \times 10^{-4}$

相对合成标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(\text{rep})}$$

$$= \sqrt{(3.6 \times 10^{-3})^2 + (6.5 \times 10^{-4})^2 + (8.2 \times 10^{-5})^2 + (8.0 \times 10^{-6})^2 + (3.7 \times 10^{-4})^2} = 3.7 \times 10^{-3}$$

稀土总量的测定平均值为

$$w = 99.35\%$$

合成标准不确定度为

$$u(w) = 99.35\% \times 3.7 \times 10^{-3} = 0.368\%$$

取包含因子  $k=2$ ，稀土总量质量分数的扩展不确定度为

$$U(w) = 0.368\% \times 2 = 0.736\%$$

稀土总量的质量分数为

$$w = 99.35\% \pm 0.74\% \quad (k=2)$$

比较各相对标准不确定度分量，影响稀土总量测量不确定度主要因素是 EDTA 标准滴定溶液的浓度，其次是滴定试液时的体积及测量的重复性，而天平称取试样的质量与摩尔质量的不确定度很小，可忽略不计。

## 附录 C (资料性附录)

### 硅钼兰分光光度法测定氧化镧中二氧化硅的测量不确定度评定

#### C.1 测定步骤

称取 0.20g (精确至 0.0001g) 氧化镧试样, 置于 100mL 烧杯中, 加入 10mL 盐酸 (1+1), 加热至试料完全溶解, 移入 50mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。分取 10.00mL 试液于 25mL 比色管中, 加 1 滴对硝基酚溶液, 用氨水调节酸度, 加入 0.4mL 硫酸 (1+5)、2.5mL 钼酸铵溶液 (50g/L), 混匀, 在不低于 20℃ 的室温下放置 10min, 加入 5mL 草硫混酸, 混匀。加入 2.5mL 抗坏血酸 (10g/L), 用水稀释至刻度, 混匀。将部分溶液移入 1mL 吸收皿中, 以空白试验溶液为参比, 于分光光度计波长 800nm 处测量其吸光度, 从校准曲线上查得相应的硅量。

#### C.2 数学模型

硅的质量分数计算式

$$w = \frac{m_1 \cdot V \cdot f}{m \cdot V_1} = \frac{\rho \cdot V_2 \cdot V \cdot f}{m \cdot V_1}$$

式中

$w$ —硅的质量分数;

$m_1$ —分取试液中硅的质量;

$\rho$ —试料溶液中硅的质量浓度;

$V$ —试料溶液的总体积;

$V_1$ —分取试料溶液的体积;

$V_2$ —分取试料溶液的定容体积;

$f$ —硅换算为二氧化硅的换算系数;

$m$ —试料的质量。

#### C.3 测量不确定度的来源

由数学模型, 测量不确定度来源主要有

- (1) 天平称取试样质量  $m$  引入的标准不确定度  $u(m)$ ;
- (2) 试料溶液中硅的质量浓度  $\rho$  的标准不确定度  $u(\rho)$ , 主要包括标准溶液配制时引入的标准不确定度  $u_1(\rho)$ 、校准曲线拟合时所引入的标准不确定度  $u_2(\rho)$ ;
- (3) 试料溶液定容体积  $V_0$  的标准不确定度  $u(V)$ ;
- (4) 分取试料溶液的体积  $V_1$  的标准不确定度  $u(V_1)$ ;

(5) 分取试料溶液的定容体积  $V_2$  的标准不确定度  $u(V_2)$ ;

(6) 硅换算为二氧化硅的换算系数的标准不确定度  $u(f)$ ;

(7) 重复性引入的标准不确定度  $u(rep)$ 。

#### C.4 各标准不确定度分量的评定

##### (1) 天平称取试样质量 $m$ 引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$ 的评定

称取试样的质量为 0.2056g。根据证书，天平的最大允许差为  $\pm 0.1\text{mg}$ ，称量两次，一次空盘，一次是盘加试样，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。

称取试样质量的标准不确定度为

$$u(m) = \sqrt{2 \times (0.1 / \sqrt{3})^2} = 0.082\text{mg}$$

相对标准不确定度

$$u_{rel}(m) = 0.082 / 205.6 = 4.0 \times 10^{-4}$$

##### (2) 试料溶液中硅质量浓度的相对标准不确定度 $u_{rel}(\rho)$ 的评定

a. 标准系列溶液配制过程中引入的相对标准不确定度  $u_{1,rel}(\rho)$

1) 标准储备液质量浓度的相对标准不确定度

测量所使用的硅标准储备液质量浓度为  $1000\mu\text{g/mL}$ ，标准证书给出的相对扩展不确定度为 0.7%，包含因子为 2。

相对标准不确定度为

$$u_{1,rel}(\rho_1) = 0.7\% / 2 = 3.5 \times 10^{-3}$$

2) 标准溶液稀释过程中引入的相对标准不确定度

以硅标准储备液  $1000\mu\text{g/mL}$ ，配制成  $5\mu\text{g/mL}$  标准溶液。采用 A 级 5mL 单标线吸量管和 A 级 1000mL 容量瓶完成第一次稀释，使用两种容量器具引入的相对标准不确定度评定见表 C.1。

表 C.1 第一次稀释过程中容量器具引入的相对标准不确定度

项 目	器 具	
	5mL 单标线吸量管	1000mL 容量瓶
20℃时 允许差	$\pm 0.015\text{ mL}$	$\pm 0.40\text{mL}$
$k$ 值 (三角分布)	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$
体积标准 不确定度	$0.015 / \sqrt{6} = 6.1 \times 10^{-3}\text{ mL}$	$0.40 / \sqrt{6} = 0.16\text{mL}$

与校正时温度不同引起的标准不确定度	$\frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mL}$	$\frac{1000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 0.26 \text{ mL}$
相对标准不确定度	$\sqrt{\left(\frac{6.1 \times 10^{-3}}{5}\right)^2 + \left(\frac{1.3 \times 10^{-3}}{5}\right)^2} = 1.2 \times 10^{-3}$	$\sqrt{\left(\frac{0.16}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0.26}{1000}\right)^2} = 3.1 \times 10^{-4}$

\*水的膨胀系数:  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

标准溶液第一次稀释过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{(1.2 \times 10^{-3})^2 + (3.1 \times 10^{-4})^2} = 1.2 \times 10^{-3}$$

将  $5 \mu\text{g/mL}$  标准溶液配制成分别为 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80  $\mu\text{g/mL}$  的系列标准溶液。采用 A 级 5mL 分度吸量管和 A 级 25 mL 容量瓶完成第二次稀释, 使用两种容量器具引入的相对标准不确定度评定见表 C.2。配制系列标准溶液时的体积标准不确定度, 以 5mL 分度吸量管的最大允许差为依据而评定。

表 C.2 第二次稀释过程中容量器具引入的相对标准不确定度

项 目	器 具	
	5mL 分度吸量管	25mL 容量瓶
20 $^\circ\text{C}$ 时允许差	$\pm 0.025 \text{ mL}$	$\pm 0.03 \text{ mL}$
$k$ 值 (三角分布)	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$
体积标准不确定度	$0.025 / \sqrt{6} = 0.011 \text{ mL}$	$0.03 / \sqrt{6} = 0.012 \text{ mL}$
与校正时温度不同引起的标准不确定度	$\frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mL}$	$\frac{25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 0.007 \text{ mL}$
相对标准不确定度	$\sqrt{\left(\frac{0.011}{5}\right)^2 + \left(\frac{1.3 \times 10^{-3}}{5}\right)^2} = 2.3 \times 10^{-3}$	$\sqrt{\left(\frac{0.012}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.007}{25}\right)^2} = 5.6 \times 10^{-4}$

\*水的膨胀系数:  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 3 \text{ } ^\circ\text{C}$

标准溶液第二次稀释过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(\rho_3) = \sqrt{(2.3 \times 10^{-3})^2 + (5.6 \times 10^{-4})^2} = 2.4 \times 10^{-3}$$

标准系列溶液配制过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{1,rel}(\rho) = \sqrt{u_{1,rel}^2(\rho_1) + u_{1,rel}^2(\rho_2) + u_{1,rel}^2(\rho_3)}$$

$$= \sqrt{(3.5 \times 10^{-3})^2 + (1.2 \times 10^{-3})^2 + (2.4 \times 10^{-3})^2} = 4.4 \times 10^{-3}$$

b. 校准曲线拟合时引入的相对标准不确定度  $u_{2,rel}(\rho)$

表 C.3 建立校准曲线用硅标准溶液质量浓度与相应的吸光度

硅质量浓度 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	吸光度 $A_i$
0	0
0.08	0.0613
0.16	0.1229
0.24	0.1860
0.32	0.2451
0.40	0.3063

根据表 C.3 的数据，通过 Excel，按公式计算出校准曲线的截距  $a$ ，斜率  $b$ ，相关系数  $r$

$$a = \bar{A} - b\bar{\rho} = 0.0001A$$

$$b = \frac{\sum(\rho_i - \bar{\rho})(A_i - \bar{A})}{\sum(\rho_i - \bar{\rho})^2} = 0.7685A / (\mu\text{g/mL})$$

$$r = \frac{\sum(\rho_i - \bar{\rho})(A_i - \bar{A})}{\sqrt{\sum(\rho_i - \bar{\rho})^2 \cdot \sum(A_i - \bar{A})^2}} = 0.9996$$

拟合的回归校准曲线方程为

$$A = a + b\rho = 0.0001 + 0.7685\rho$$

由校准曲线拟合时引入的试料溶液中硅质量浓度  $\rho$  的标准不确定度的计算式为

$$u_2(\rho) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}$$

式中的  $s$  为校准曲线的标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + b\rho_i)]^2}{n - 2}}$$

两式中

$\rho_i$ —建立校准曲线用标准系列溶液中硅的质量浓度；

$A_i$ —建立校准曲线用标准系列溶液中硅的质量浓度所对应的吸光度；

$a$ —校准曲线的截距；

$b$ —校准曲线的斜率；

$P$ —对试料溶液平行测量次数,  $P=8$ ;

$n$ —建立校准曲线用标准溶液测量总次数, 每个标准溶液测量 1 次,  $n=6$ ;

$\rho$ —根据测得的吸光度平均值, 利用校准曲线求得的试料溶液中硅的质量浓度;

$\bar{\rho}$ —标准系列溶液中硅的平均质量浓度;

$\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2$ —标准系列溶液中硅的质量浓度差方和。

根据以上数据计算求得

$$s=1.1 \times 10^{-3}; \rho=0.064 \mu\text{g/mL}; \bar{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} = 0.20 \mu\text{g/mL}$$

校准曲线拟合时引入的标准不确定度

$$u_2(\rho)=0.0010 \mu\text{g/mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{2,\text{rel}}(\rho)=0.0010 / 0.064=0.016$$

试料溶液中硅质量浓度的相对标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho) &= \sqrt{u_{1,\text{rel}}^2(\rho) + u_{2,\text{rel}}^2(\rho)} \\ &= \sqrt{(4.4 \times 10^{-3})^2 + 0.016^2} = 1.7 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

### (3) 试料溶液定容体积 $V_0$ 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_0)$ 的评定

试料溶液定容于 50 mL 容量瓶中。因试料进行多次测定时, 容量瓶都是随机取用, 其体积误差引入的标准不确定度, 已包含在重复性实验引入的标准不确定度中, 所以不再另行评定。

### (4) 分取试料溶液的体积 $V_1$ 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$ 的评定

使用 10mL 单标线吸量管分取试料溶液。因试料进行多次测定时, 吸量管都是随机取用, 其体积误差引入的标准不确定度, 已包含在重复性实验引入的标准不确定度中, 所以不再另行评定。

### (5) 分取试料溶液的定容体积 $V_2$ 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$ 的评定

分取溶液定容于 25mL 比色管中。因试料进行多次测定时, 比色管都是随机取用, 其体积误差引入的标准不确定度, 已包含在重复性实验引入的标准不确定度中, 所以不再另行评定。

### (6) 硅换算为氧化硅的换算系数的标准不确定度 $u(f)$

据 2007 年 IUPAC 元素周期表中查得的硅和氧的相对原子质量分别为 28.0855 (3) 和 15.9994(3), 按均匀分布,  $k=\sqrt{3}$ 。

硅的相对原子质量的标准不确定度为?

$$u(A_{\text{Si}}) = 3 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 1.7 \times 10^{-4}$$

硅的相对原子质量的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(A_{\text{Si}}) = 1.7 \times 10^{-4} / 28.0855 = 6.1 \times 10^{-6}$$

氧的相对原子质量的标准不确定度为

$$u(A_{\text{O}}) = 3 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 1.7 \times 10^{-4}$$

二氧化硅的相对分子质量的标准不确定度为

$$u(M_{\text{SiO}_2}) = \sqrt{(1.7 \times 10^{-4})^2 + 2 \times (1.7 \times 10^{-4})^2} = 2.9 \times 10^{-4}$$

二氧化硅的相对分子质量的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(M_{\text{SiO}_2}) = 2.9 \times 10^{-4} / (28.0855 + 2 \times 15.9994) = 5.3 \times 10^{-6}$$

换算系数  $f$  的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Si}}) + u_{\text{rel}}^2(M_{\text{SiO}_2})} = \sqrt{(6.1 \times 10^{-6})^2 + (5.3 \times 10^{-6})^2} = 8.1 \times 10^{-6}$$

### (7) 重复性实验引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 的评定

称取 8 份试样，按测定方法测定，结果见表 C.4。

表 C.4 二氧化硅重复测定结果

序号	测定值 $w/\%$	平均值 $\bar{w}/\%$	单次测定值的 标准偏差 $s(w)/\%$	测定值平均值的 标准偏差 $s(\bar{w})/\%$
1	0.0087	0.0085	0.00024	$8.5 \times 10^{-5}$
2	0.0083			
3	0.0084			
4	0.0082			
5	0.0083			
6	0.0088			
7	0.0088			
8	0.0084			

由表 C.4，重复性实验引入的标准不确定度为

$$u(\text{rep}) = s / \sqrt{n} = 0.00024\% / \sqrt{8} = 8.5 \times 10^{-5}\%$$

重复性实验相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 8.5 \times 10^{-5} / 0.0085 = 1.0 \times 10^{-2}$$

### C.5. 二氧化硅质量分数的合成标准不确定度和扩展不确定度

将各相对标准不确定度分量列于表 C.5。

表 C.5 各相对标准不确定度分量

不确定度来源	不确定度分量	量值
--------	--------	----

天平称取试样的质量	$u_{\text{rel}}(m)$	$4.0 \times 10^{-4}$
试料溶液中硅的质量浓度	$u_{\text{rel}}(\rho)$	$1.7 \times 10^{-2}$
硅换算为氧化硅的换算系数	$u(f)$	$8.1 \times 10^{-6}$
重复性实验	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	$1.0 \times 10^{-2}$

相对合成标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\rho) + u_{\text{rel}}^2(f) + u_{\text{rel}}^2(\text{rep})}$$

$$= \sqrt{(4.0 \times 10^{-4})^2 + 0.017^2 + (8.1 \times 10^{-6})^2 + (1.0 \times 10^{-2})^2} = 0.020$$

二氧化硅的测定平均值为

$$w = 0.0085\%$$

合成标准不确定度为

$$u(w) = 0.0085\% \times 0.020 = 0.0002\%$$

取包含因子  $k=2$ ，硅质量分数的扩展不确定度为

$$U(w) = 0.0002\% \times 2 = 0.0004\%$$

硅的质量分数为

$$w = 0.0085\% \pm 0.0004\% \quad (k=2)$$

比较各相对标准不确定度分量，影响二氧化硅测量不确定度主要因素是试料溶液中硅的质量浓度（主要来自校准曲线拟合），对测定结果影响较显著，其次是重复性实验。

## 附录 D

### (资料性附录)

#### 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化镧中氧化铈的测量不确定度评定

##### D.1 测定方法

称取 0.50g (精确至 0.0001g) 氧化镧试样, 置于 100mL 烧杯中, 加入 10mL 水, 加 10mL 盐酸 (1+1), 低温加热至溶解完全, 蒸发至 5mL 左右, 冷却至室温, 移入 50mL 容量瓶中用水稀释至刻度, 混匀。在 ICP-AES 仪上, 以 Ce 413.318nm 测量发射光谱强度, 用基体匹配的校准曲线法测定并计算氧化铈的质量分数。

##### D.2 数学模型

氧化铈的质量分数计算式

$$w = \frac{\rho \cdot V}{m}$$

式中

- $w$ —氧化铈的质量分数;
- $\rho$ —试料溶液中氧化铈的质量浓度;
- $V$ —试料溶液的定容体积;
- $m$ —试料的质量。

##### D.3 测量不确定度来源

由数学模型, 测量不确定度来源有

- (1) 天平称取试样质量  $m$  引入的标准不确定度  $u(m)$ ;
- (2) 试料溶液中氧化铈的质量浓度  $\rho$  的标准不确定度  $u(\rho)$ , 主要包括标准溶液配制时引入的标准不确定度  $u_1(\rho)$ 、校准曲线拟合时所引入的标准不确定度  $u_2(\rho)$ 、校准曲线截距和斜率的标准不确定度  $u_3(\rho)$ ;
- (3) 试料溶液定容体积  $V$  的标准不确定度  $u(V)$ ;
- (4) 重复性实验引入的标准不确定度  $u(rep)$ 。

##### D.4 各标准不确定度分量的评定

(1) 天平称取试样质量  $m$  引入的相对标准不确定度  $u_{rel}(m)$  的评定

称取试样的质量为 0.5000g。根据鉴定证书, 天平的最大允许差为  $\pm 0.1\text{mg}$ , 实际进行两次称量, 一次空盘, 一次是盘加试样。按均匀分布评定,  $k = \sqrt{3}$ 。

称取试样质量引入的标准不确定度为

$$u(m) = \sqrt{2 \times (0.1/\sqrt{3})^2} = 0.082\text{mg}$$

相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(m) = 0.082\text{mg}/500\text{mg} = 1.7 \times 10^{-4}$$

(2) 试料溶液中氧化铈质量浓度的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho)$  的评定

a. 标准系列溶液配制过程中引入的相对标准不确定度  $u_{1\text{rel}}(\rho)$

1) 标准储备液质量浓度的相对标准不确定度

测量所使用的氧化铈标准储备液质量浓度为  $1000\mu\text{g/mL}$ , 标准证书给出的相对扩展不确定度为  $0.7\%$ , 包含因子为 2。

相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(\rho_1) = 0.7\%/2 = 3.5 \times 10^{-3}$$

2) 标准溶液稀释过程中引入的相对标准不确定度

以氧化铈标准储备液  $1000\mu\text{g/mL}$ , 配制成  $100\mu\text{g/mL}$  和  $10\mu\text{g/mL}$  的氧化铈标准溶液, 采用 A 级  $10\text{ mL}$  单标线吸量管和 A 级  $100\text{ mL}$  容量瓶完成。

表 D.1 一次稀释中各量器的相对标准不确定度

项 目	器 具	
	10 mL 单标线吸量管	100mL 容量瓶
允许差 $V/\text{mL}$	$\pm 0.020$	$\pm 0.10$
$k$ 值 (三角分布)	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$
体积标准 不确定度	$0.020/\sqrt{6} = 8.2 \times 10^{-3}\text{ mL}$	$0.10/\sqrt{6} = 0.041\text{ mL}$
与校正时温度 不同引起的 标准不确定度	$\frac{10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 2.6 \times 10^{-3}\text{ mL}$	$\frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 0.026\text{ mL}$
相对标准 不确定度	$\sqrt{\left(\frac{8.2 \times 10^{-3}}{10}\right)^2 + \left(\frac{2.6 \times 10^{-3}}{10}\right)^2} = 8.7 \times 10^{-4}$	$\sqrt{\left(\frac{0.041}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.026}{100}\right)^2} = 4.9 \times 10^{-4}$

\*水的膨胀系数:  $2.1 \times 10^{-4}$

据表 D.1, 标准溶液进行一次稀释过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{(8.7 \times 10^{-4})^2 + (4.9 \times 10^{-4})^2} = 1.0 \times 10^{-3}$$

将  $100\mu\text{g/mL}$  氧化铈标准溶液配制成分别为 0, 0.50, 1.00, 2.00,  $3.00\mu\text{g/mL}$  的系列标准溶液, 用  $5\text{ mL}$  分度吸量管(A 级)和 A 级  $100\text{ mL}$  容量瓶完成。

表 D.2 二次稀释中各量器的不确定度

项 目	器 具	
	5mL 分度吸量管	100mL 容量瓶
允许差 V/mL	±0.025	±0.10
k 值 (三角分布)	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$
体积标准 不确定度	$0.025/\sqrt{6}=0.010\text{mL}$	$0.10/\sqrt{6}=0.041\text{mL}$
与校正时温度不同 引起的 标准不确定度	$\frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 1.3 \times 10^{-3}\text{mL}$	$\frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{6}} = 0.026\text{mL}$
相对标准 不确定度	$\sqrt{\left(\frac{6.2 \times 10^{-3}}{5}\right)^2 + \left(\frac{0.010}{5}\right)^2} = 2.4 \times 10^{-3}$	$\sqrt{\left(\frac{0.041}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.026}{100}\right)^2} = 4.9 \times 10^{-4}$

\*水的膨胀系数:  $2.1 \times 10^{-4}$

据表 D.2, 用 5mL 分度吸量管将标准溶液二次稀释过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{1,\text{rel}}(\rho_3) = \sqrt{(2.4 \times 10^{-3})^2 + (4.9 \times 10^{-4})^2} = 2.4 \times 10^{-3}$$

标准系列溶液配制过程中引入的相对标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{1,\text{rel}}(\rho) &= \sqrt{u_{1,\text{rel}}^2(\rho_1) + u_{1,\text{rel}}^2(\rho_2) + u_{1,\text{rel}}^2(\rho_3)} \\ &= \sqrt{(3.5 \times 10^{-3})^2 + (1.0 \times 10^{-3})^2 + (2.4 \times 10^{-3})^2} = 4.4 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

b. 校准曲线拟合时引入的相对标准不确定度  $u_{2,\text{rel}}(\rho)$

标准系列溶液中氧化铈的质量浓度及相应的发射光谱强度值见表 D.3。

表 D.3 建立校准曲线用氧化铈标准溶液的质量浓度与相应的发射光谱强度值

氧化铈质量浓度 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	发射光谱强度平均值 $\bar{i}'/\text{cps}$
0	2
0.50	2389
1.00	4833
2.00	9643
3.00	14409

根据表 D.3 的数据, 按公式 (通过 Excel) 计算出校准曲线的截距  $a$ , 斜率  $b$ , 相关系数

$r$

$$a = \bar{I} - b\bar{\rho} = 2$$

$$b = \frac{\sum(\rho_i - \bar{\rho})(I_i - \bar{I})}{\sum(\rho_i - \bar{\rho})^2} = 4808/(\mu\text{g/mL})$$

$$r = \frac{\sum(\rho_i - \bar{\rho})(I_i - \bar{I})}{\sqrt{\sum(\rho_i - \bar{\rho})^2 \cdot \sum(I_i - \bar{I})^2}} = 0.9990$$

拟合的回归校准曲线方程为

$$I = a + b\rho = 2 + 4808\rho, \quad r = 0.9999$$

由校准曲线拟合时引入的试料溶液中氧化铈的质量浓度 $\rho$ 的标准不确定度计算式为

$$u_2(\rho) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}$$

式中的  $s$  为校准曲线的标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (a + b\rho_i)]^2}{n - 2}}$$

两式中

$\rho_i$ —建立校准曲线用标准系列溶液中氧化铈的质量浓度；

$I_i$ —建立校准曲线用标准系列溶液中氧化铈的质量浓度所对应的发射光谱强度；

$a$ —校准曲线的截距；

$b$ —校准曲线的斜率；

$P$ —对试料溶液平行测量次数， $P=8$ ；

$n$ —建立校准曲线用标准系列溶液测量总次数，每个标准溶液测量 3 次， $n=15$ ；

$\rho$ —根据测得的发射光谱强度平均值，利用校准曲线求得的试料溶液中氧化铈的质量浓度；

$\bar{\rho}$ —标准系列溶液中氧化铈的平均质量浓度；

$\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2$ —标准系列溶液中氧化铈的质量浓度差方和。

根据以上数据计算求得

$$s=24; \quad \rho = 1.8\mu\text{g/mL}; \quad \bar{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} = 1.3\mu\text{g/mL}$$

校准曲线拟合时引入的标准不确定度为

$$u_2(\rho) = 0.0024\mu\text{g/mL}$$

相对标准不确定度为

$$u_{2,rel}(\rho)=0.0024 / 1.8 = 1.3 \times 10^{-3}$$

c.校准曲线截距和斜率的相对标准不确定度  $u_{3,rel}(\rho)$

1) 校准曲线截距的标准不确定度

通过 Excel, 按公式计算出截距  $a$  的标准不确定度

$$u_a(\rho) = s \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \rho_i^2}{n \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} = 9.5$$

灵敏系数为

$$c_a(\rho) = -1/b = -1/4808 = -2.1 \times 10^{-4} (\mu\text{g/mL})$$

2) 校准曲线斜率的标准不确定度

通过 Excel, 按公式计算出斜率  $b$  的标准不确定度

$$u_b(\rho) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} = 9.8 \text{ cps}/(\mu\text{g/mL})$$

灵敏系数为

$$c_b(\rho) = \frac{\bar{I} - a}{b^2} = \frac{6255 - 2}{4808^2} = 2.7 \times 10^{-4} (\mu\text{g/mL})^2 / \text{cps}$$

截距和斜率的标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_3(\rho) &= \sqrt{c_a^2(\rho)u_a^2(\rho) + c_b^2(\rho)u_b^2(\rho)} \\ &= \sqrt{(-2.1 \times 10^{-4})^2 \times 9.5^2 + (2.7 \times 10^{-4})^2 \times 9.8^2} = 3.3 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL} \end{aligned}$$

截距和斜率的相对标准不确定度为

$$u_{3,rel}(\rho) = \frac{u_3(\rho)}{\rho} = \frac{3.3 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}}{1.8 \mu\text{g/mL}} = 1.8 \times 10^{-3}$$

试料溶液中氧化铈质量浓度的相对标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{rel}(\rho) &= \sqrt{u_{1,rel}^2(\rho) + u_{2,rel}^2(\rho) + u_{3,rel}^2(\rho)} \\ &= \sqrt{(4.4 \times 10^{-3})^2 + (1.3 \times 10^{-3})^2 + (1.8 \times 10^{-3})^2} = 4.9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

### (3) 试料溶液定容体积 $V$ 的标准不确定度 $u_{rel}(V)$ 的评定

试料溶液定容于 50mL 容量瓶中。因试料进行多次测定时, 容量瓶均为随机取用, 其体积误差引入的标准不确定度, 已包含在重复性实验引入的标准不确定度中, 所以不再另行评定。

### (4) 重复性实验引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(rep)$ 的评定

称取 8 份试样, 按测定方法测定, 结果见表 D.4。

表 D.4 氧化铈重复测定结果

序号	测定值 $w/\%$	平均值 $\bar{w}/\%$	单次测定值的 标准偏差 $s(w)/\%$	测定值平均值 的标准偏差 $s(\bar{w})/\%$
1	0.0181	0.0184	$1.0 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-4}$
2	0.0191			
3	0.0174			
4	0.0192			
5	0.0202			
6	0.0178			
7	0.0179			
8	0.0174			

由表 D.4, 重复性实验的标准不确定度为

$$u(rep) = s / \sqrt{n} = 1.0 \times 10^{-3}\% / \sqrt{8} = 3.5 \times 10^{-4}\%$$

重复性实验相对标准不确定度为

$$u_{rel}(rep) = 3.5 \times 10^{-4} / 0.0184 = 0.019$$

#### D.5 氧化铈质量分数的合成标准不确定度和扩展不确定度

将各相对标准不确定度分量列于表 D.5。

表 D.5 各相对标准不确定度分量

不确定度来源	不确定度分量	量值
天平称取试样的质量	$u_{rel}(m)$	$1.7 \times 10^{-4}$
试料溶液中氧化铈的质量浓度	$u_{rel}(\rho)$	$4.9 \times 10^{-3}$
重复性实验	$u_{rel}(rep)$	0.019

相对合成标准不确定度为

$$\begin{aligned} u_{rel}(w) &= \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(rep)} \\ &= \sqrt{(1.7 \times 10^{-4})^2 + (4.9 \times 10^{-3})^2 + 0.019^2} = 0.020 \end{aligned}$$

氧化铈的测定平均值为

$$w = 0.0184\%$$

合成标准不确定度为

$$u(w) = 0.0184\% \times 0.020 = 0.00037\%$$

取包含因子  $k=2$ , 氧化铈质量分数的扩展不确定度为

$$U(w) = 0.00037\% \times 2 = 0.00074\%$$

氧化铈质量分数为

$$w= 0.0184\% \pm 0.0008\% \quad k=2$$

比较各相对标准不确定度分量，影响测量不确定度主要因素是氧化铈的重复性数据，其次是其质量浓度（主要来自校准曲线拟合、截距和斜率），对测定结果影响较显著。

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台