

《硫铁矿矿石分析方法 第3部分：砷、
钼、银、镉、铟和铋含量的测定 王水分
解—电感耦合等离子体质谱法》（报批稿）
编制说明

国家地质实验测试中心

二〇二一年五月

目 录

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	1
第三节 主要编制人员.....	5
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	6
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据.....	7
第一节 标准编制的主要原则.....	7
第二节 确定标准主要内容依据.....	7
第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果	10
第一节 样品分解方法的研究.....	10
第二节 样品前处理条件实验.....	10
第三节 样品测定参数.....	11
第四节 仪器工作的主要条件.....	12
第五节 分析元素的线性.....	20
第六节 质谱干扰及扣除.....	21
第七节 方法质量参数确定.....	27
第八节 技术经济论证.....	54
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比	55
第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系.....	56
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	57
第七章 标准作为强制性标准和推荐性标准的建议.....	58
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	59
第九章 废止现行有关标准的建议.....	60
第十章 其他应予说明的事项.....	61

硫铁矿矿石分析方法

第 3 部分：砷、钼、银、镉、铟和铋含量的测定 王

水分解—电感耦合等离子体质谱法

编制说明

第一章 工作简况

第一节 任务来源

本标准方法源于地质调查工作项目《地质调查无机实验测试标准体系研究》的工作内容之一，此工作项目所属计划项目为《现代实验测试技术在地质调查中的应用研究》(项目编号：1212010916020；工作起止年限：2009—2010 年；项目负责人：李冰)。该工作内容负责人：李冰，温宏利。总体目标：制定黄铁矿、闪锌矿、钴镍多金属矿石中主、次、痕量元素的分析标准方法。项目承担单位：国家地质实验测试中心。

本标准 2010 年列入标准制修订计划，文件名称：《国土资源部办公厅关于印发 2010 年国土资源行业标准制修订计划的通知》，标准计划号 2010022。

第二节 编制过程

本项工作是在 2007-2008 年“ICP-AES、ICP-MS 在矿物、矿石分析中的应用”基本科研业务费项目和 2008 年“ICP-AES、ICP-MS 在硫化矿物分析中的应用”地调工作内容工作的基础上，于 2009 年立项地质调查工作项目一个工作内容“黄铁矿、闪锌矿、钴镍多金属矿

石中主、次、痕量元素的分析标准方法”，通过进一步的实验研究，建立了电感耦合等离子体光质谱多元素配套分析方法。

编制完成 10 个黄铁矿、闪锌矿、钴镍多金属矿中主、次、痕量元素的 ICP-AES 和 ICP-MS 配套标准分析方法初稿。其中 3 个为黄铁矿的 ICP-AES 和 ICP-MS 配套分析方法，3 个为闪锌矿的 ICP-AES 和 ICP-MS 配套分析方法，4 个为钴镍多金属矿的 ICP-AES 和 ICP-MS 配套分析方法。

按照工作部署，2009 年完成了方法优化试验研究工作，包括：样品分解方式，前处理条件，仪器测量条件，检出限及测量范围的确定等工作，在此基础上，形成了标准方法草案。

2010 年选择了地质行业 10 家有相关测试经验并且有资质的实验室，发放了协作试验样品，对 10 家实验室提交的实验数据进行统计分析，对部分离群数据进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，完成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。

2011 年通过函审对 10 个相关标准方法广泛征求意见，并进行了修改。

2012 年 6 月 26 日至 6 月 27 日参加在安徽举办的标准审定会，在会上专家对这 10 个标准方法中提到的矿种名称、方法协作试验样品以及王水溶矿能否完全分解样品等问题提出意见。

2012 年到 2016 年期间，项目组根据专家意见重新整改标准。(1) 根据专家的意见，王水溶矿不能完全分解钴镍矿，撤销 2010028 “钴镍矿石 砷、银、镉、铟和铋等 8 个微量元素量的测定 电感耦合等离

子体质谱（ICP-MS）法”。（2）保留 2010029 “钴镍矿石 镍、钴、铜、锌和铁等 18 个元素量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法”、2010030 “钴镍矿石 钴、铜、锌、镓、钼、铈和铊等 20 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法”、2010031 “钴镍矿石 硅、铝、钙、镁、钛和锰等 9 个元素量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法”三个标准方法，并核实试验样品类型，更名方法中钴镍矿石为镍矿石，实验数据、文本等也做出相应修改。

同时，根据专家的意见，黄铁矿矿石的范围太窄，建议将 2010022 “黄铁矿矿石 砷、银、镉、铟和铋等 8 个微量元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法”、2010023 “黄铁矿矿石 铁、铜、锌、锰、钛、钙、镁等 16 个元素量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法”、2010024 “黄铁矿矿石 铜、铅、锌、钴、镍、铈、铊等 20 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法”三个黄铁矿矿石相关方法名称变更为硫铁矿矿石分析方法。我们也从实验数据、文本内容等做出相应修改。

由于期间已经出版 GB/T 14353.18-2014 铜矿石铅矿石和锌矿石化学分析方法的国家标准方法，所以撤销了 2010025，2010026，2010027 三个闪锌矿矿石的分析方法。

2018 年项目组人员根据专家意见，对征求意见稿进行了进一步修改完善，形成了 6 个有关硫铁矿以及镍矿石的 ICP-AES/ICP-MS 配套标准分析方法，分别为：

1、DZ/T xxxx—202x《硫铁矿矿石分析方法 第1部分 锂、钠、镁、铝、钾、钙、钛、钒、锰、铁、钴、镍、铜和锌含量的测定混合酸分解—电感耦合等离子体发射光谱法》；

2、DZ/T xxxx—202x《硫铁矿矿石分析方法 第2部分 锂、铍、钴、镍、铜、锌、镓、铷、钼、银、镉、铟、铊、铀、钽、钨、铈、钨、铪、铅、铋、钍和铀量的测定混合酸分解—电感耦合等离子体质谱法》；

3、DZ/T xxxx—202x《硫铁矿矿石分析方法 第3部分 砷、钨、银、镉、铟和铋量的测定王水分解—电感耦合等离子体质谱法》；

4、DZ/T xxxx—202x《镍矿石化学分析方法 第1部分：钠、镁、硅、铝、磷、钾、钙、钛和锰含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法》；

5、DZ/T xxxx—202x《镍矿石化学分析方法 第2部分：锂、钠、镁、铝、钾、钙、钛、钒、锰、铁、钴、镍、铜和锌含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体发射光谱法》；

6、DZ/T xxxx—202x《镍矿石化学分析方法 第3部分：锂、铍、钪、钴、铜、锌、镓、铷、钼、银、镉、铟、铊、铀、钽、钨、铈、钨、铪、铅、铋、钍和铀含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体质谱法》。

2019年10月9日，组织专家在北京召开现场技术研讨会，对6个标准方法征求意见稿进行专家评审。

2020年，根据专家意见，对这6个标准方法征求意见稿进行了进一步修改完善，形成相关标准方法送审稿。

2021年1月26日，根据全国自然资源与国土空间规划标准化技

术委员会勘查技术与实验测试技术委员会（SAC/TC/SC）年度工作计划，召开标准审查会议（视频）。根据专家意见，进一步完善标准方法送审稿，形成标准方法报批稿。

本文件为标准方法《硫铁矿矿石分析方法 第3部分 砷、钼、银、镉、铟和铋量的测定王水分解—电感耦合等离子体质谱法》的编制说明。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表1。

表1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	张欣	硕士	地球化学	助研	11	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
2	郭琳	本科	材料化学	高工	19	参与方法验证和分析数据统计工作，编写标准文本及编制说明。
3	于汀汀	硕士	分析化学	工程师	7	参与方法试验和方法验证工作。
4	李冰	本科	分析化学	研究员	38	项目负责，制定项目设计书，指导方法实验。
5	温宏利	本科	分析化学	教高	39	制定项目设计书，指导、参与方法试验，组织方法精密度协作试验，标准文本及编制说明审查修改。
6	许俊玉	本科	分析化学	高工	38	指导方法试验，组织方法精密度协作试验
7	赵怀颖	硕士	分析化学	高工	13	参与方法验证和分析数据统计工作，编写标准文本及编制说明。
8	王蕾	本科	分析化学	高工	19	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
9	马生凤	硕士	环境矿物学	副研	15	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
10	孙红宾	本科	分析化学	工程师	17	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 10 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业实验室的平均测试水平

- (1) 沈阳地质矿产研究
- (2) 黑龙江地质矿产测试应用研究所
- (3) 湖北省地质实验研究所
- (4) 成都地质矿产研究所
- (5) 浙江省地质矿产研究所
- (6) 天津地质矿产研究所
- (7) 安徽省地质实验研究所
- (8) 山东省地质科学研究所
- (9) 西安地质矿产研究所
- (10) 国家地质实验测试中心

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

第一节 标准编制的主要原则

王水水浴是分解硫化物样品非常有效方法，既能保证砷等易挥发元素不损失，又可保证银锑等元素不沉淀，样品分解时间短，操作简单。ICP-MS 分析技术在地矿样品的痕量、超痕量元素分析中，表现出明显的优势，是各大中型无机实验室重要分析手段。

本标准是在充分调研和实验研究的基础上完成的，其特点是：操作简单、快速，干扰少，测定结果准确，技术成熟可靠，有广泛的应用基础，有助于先进技术方法的推广应用，提高了工作效率，降低了使用成本。

第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循 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》的规定编写。方法标准还要参照 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本标准的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

1、方法检出限应该是指特定分析方法中，分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 10 个全流程试剂空白，按照方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度。

2、方法定量限（测定范围下限）是指特定分析方法中，分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度，也就是说其置信度要比方法检出限更高，就是测定范围的下限。目前采用 10 个实验室全流程试剂空白，连续测定值的 10 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度，作为定量分析下限的估计值。

3、方法测定上限（测定范围上限）是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的实验条件，测定方法强度—浓度校准曲线，测定该实验条件下被测物质符合 Beer 定律的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本标准线性范围的评价参数为曲线的相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。测定上限的浓度是根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照硫铁矿样品中的砷、钼、银、镉、铟和铋的常规含量确定的。

4、精密度是按照 GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义》的要求，选择 5 个不同含量水平的硫铁矿矿石样品，对 10 家实验室进行了方法精密度试验，每个样品提供 4 组测定数据，所以每个元素总共有 200 个数据，然后根据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》对数

据统计计算，计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度因无适合的硫铁矿矿石标准物质系列，因此在实验室内进行方法正确度试验。

第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

第一节 样品分解方法的研究

矿物矿石类样品分析目前的行业及国家标准分析方法大多数还是上世纪七八十年代所颁布的,所规定的主要还是经过化学手段分离后采用重量法、容量法、比色法测定等经典的方法,使用的还是原子吸收光谱仪、火焰光度计、极谱仪等上世纪五六十年代发展起来的分析仪器。这些经典的分析方法,尽管分析结果可靠,但分析流程冗长,另外在分析过程中除使用常规的酸碱之外还需使用大量的其它化学试剂,不仅不利于环保,同时这些方法还是单元素测定,分析效率较低。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)是目前广泛使用的多元素现代分析仪器,在地质样品分析中一直发挥着重要作用,在矿物矿石类样品分析中也有一些实际应用,但还没有充分发挥其潜力,有些实验室还是采用经典的化学分析方法。主要原因是在于分析方法滞后,缺少相应的标准方法。本标准的建立弥补了这方面的空白。

第二节 样品前处理条件实验

饱和溴水具有强氧化性,加入饱和溴水可以将硫化铁进一步氧化,从而达到选择性溶解硫化铁的目的。此外,王水溶液的用量也是影响

样品分解的重要因素。采用标准物质多金属矿石（GBW 07163）进行了用酸量实验。具体操作是：称取样品 0.1000g 于比色管中，分别加入（1+1）王水 2.5 mL、5 mL、7.5 mL、10 mL，在沸水水浴条件下分解样品 2 小时，然后定容至 25 mL 体积，用电感耦合等离子体质谱测定，每种酸量平行做双份样品，分析结果见表 2。结果显示实验分解样品的最佳用酸量为（1+1）王水 10 mL。

表 2 分解样品的用酸量

单位为微克每克

分析元素	(1+1) 王水用量				标准值
	2.5mL	5mL	7.5mL	10mL	
As	2764	2856	2856	2828	2800±300
Mo	22.2	23.2	24.0	23.5	24±5
Ag	219	220	224	224	220±10
Cd	165	168	170	171	172±8
In	9.86	9.91	10.2	10.3	10±2
Bi	56.3	67.3	70.8	77.1	75±8

第三节 样品测定参数

本标准适用于硫铁矿矿石中砷、钼、银、镉、铟和铋量等元素量的测定。

1、测定元素同位素和干扰信息

本标准测定的分析同位素、内标同位素等见表 3，其中干扰校正公式栏为样品测定时在线扣除干扰的数学表达式；干扰注释栏中的多原子离子干扰则需要采用求出干扰系数后，脱机进行干扰校正；监测同位素是为了进行干扰校正而选用的分析同位素。

表 3 分析同位素及干扰扣除

分析同位素	内标同位素	干扰校正公式 ^a	干扰注释 ^b	监测同位素 ^c
⁷⁵ As	¹⁰³ Rh	$-3.132 2 \times ^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$		
⁹⁸ Mo	¹⁰³ Rh	$-0.146 \times ^{83}\text{Kr}^{16}\text{O}$	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar,	⁵⁸ Fe
¹⁰⁷ Ag	¹⁰³ Rh		⁹⁰ Zr ¹⁶ O ¹ H	⁹⁰ Zr
¹¹⁴ Cd	¹⁰³ Rh	$-0.084 6 \times ^{117}\text{Sn}$	⁹⁸ Mo ¹⁶ O	⁹⁸ Mo
¹¹⁵ In	¹⁰³ Rh	$-0.046 \times ^{117}\text{Sn}$		
²⁰⁹ Bi	¹⁸⁵ Re		²⁰⁸ Pb ¹ H	²⁰⁸ Pb

^a 干扰校正公式为样品测定时在线扣除干扰的数学表达式;
^b 干扰注释中的多原子离子干扰需采用求干扰系数的方法脱机进行干扰校正;
^c 监测同位素是为进行干扰校正而选用的同位素。

2、方法检出限及测定范围

方法检出限及测定范围见表 4。方法检出限是用方法流程空白 10 次测定结果的 3 倍标准偏差，在 1 250 稀释倍数条件下计算求得。方法定量限是用方法流程空白 10 次测定结果的 10 倍标准偏差，在 1 250 稀释倍数条件下计算求得。

表 4 方法检出限和测定范围

单位为微克每克

分析元素	方法检出限	测定范围
砷	1.40	4.60~2 500
钼	0.03	0.10~500
银	0.03	0.10~1 250
镉	0.03	0.10~500
铟	0.004	0.013~500
铋	0.015	0.05~500

第四节 仪器工作的主要条件

本标准使用的仪器是 TJA 公司生产的 X-Series 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)，工作参数见表 5。

ICP-MS 仪器的结构精密复杂，可调谐的工作参数也多，如 ICP 射频功率、冷却气的流量、载气的流量、辅助气流量、采样锥锥孔大小

及形状、截取锥锥孔大小及形状、采样锥到矩管的相对位置、电子透镜系统的电压、蠕动泵的泵速、进样管的口径等均可进行调谐；由于长期使用或结盐等原因造成的锥孔大小的变化和形状的变化、环境温度的变化、环境湿度的变化、等离子体矩管的更换、雾化器的更换等，使得仪器的灵敏度、测定的同位素位置、模拟脉冲转换等，每一天都可能发生变化，特别是在春夏、秋冬季节交替的时候，仪器的最佳状态会发生非常大的变化，所以在开启仪器之后的第一件事，就是最佳化调谐，使 ICP-MS 处于最佳的工作状态。

表 5 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP功率/(W)	1 350	跳峰/(点/质量)	3
冷却气流量/(L/min)	13.0	停留时间/(ms/点)	10
辅助气流量/(L/min)	0.7	扫描次数/(次)	100
雾化气流量/(L/min)	1.0	测量时间/(秒)	20
取样锥孔径/(mm)	1.0	蠕动泵转速/(rpm)	分析: 20
截取锥孔径/(mm)	0.7		冲洗: 48

ICP-MS 最佳化是调谐上述参数，使仪器的强度计数尽量高，但氧化物和双离子的产率尽量低，表 6 为 X-Series 质谱仪最佳化调谐后仪器的工作参数。由于可调谐的参数非常多，同时各参数之间又存在着互相影响，所以 ICP-MS 没有最佳的工作条件，只能是尽量好的折中的工作条件。

表 6 仪器优化工作参数

同位素	⁵⁹ Co	¹¹⁵ In	²³⁸ U	氧化物产率	双电荷产率
计数 (cps)	14 000	18 000	20 000	~1.5%	~3.5%

本标准选择 Li、Be、Co、In、Ba、Ce、Pb、Bi 和 U 共计 9 个元素，浓度各为 1 ng/mL 的调试液，做仪器功率、雾化气流量、采样深

度等条件实验；测定过程同时监测质量 70 和 156，计算双离子产率和氧化物产率。

1、射频发生器功率

选择仪器的最佳使用功率。仪器其它工作参数为：冷却气流量 13 L/min，雾化气流量 0.92 L/min，采样深度 335 步，辅助气流量 0.80 L/min。

当改变射频发生器的功率后，检测各元素的强度计数，测定数据见表 7，并以射频发生器功率为横坐标，以强度值为纵坐标绘图（见图 1）。图形显示：随着射频发生器功率的增加，元素 Li、Be 的强度在降低，而其他元素的强度在增加；当射频发生器功率为 1 350 W 时，强度最大；当射频发生器功率再增加时，各元素的强度反而降低。

表 7 随射频发生器功率的变化各元素强度的变化

单位为 cps

功率 (W)	1 150	1 250	1 350	1 450	1 550
⁷ Li	7 600	5 885	4 027	3 152	2 265
⁹ Be	2 704	2 055	1 743	1 606	1 418
⁵⁹ Co	10 510	12 628	14 297	12 409	9 868
¹¹⁴ In	8 966	14 297	20 266	20 548	19 249
¹³⁷ Ba	28 049	51 116	75 502	81 749	75 598
¹⁴⁰ Ce	9 337	16 414	24 520	25 355	22 965
²⁰⁸ Pb	6 161	8 928	14 695	12 669	11 676
²⁰⁹ Bi	6 726	11 422	16 669	16 378	13 933
²³⁸ U	6 936	11 507	15 387	14 702	12 098
二次离子产率 (%)	5.77	2.48	3.22	2.27	2.21
氧化物产率 (%)	1.61	1.50	1.46	1.52	1.52

双离子产率只有在功率为 1 150 W 是超过 5%，其余为 2~3%；氧化物产率都在 1.5 %左右，符合仪器最佳化的要求。

根据实验结果，本标准采用的射频发生器功率是 1 350 W。

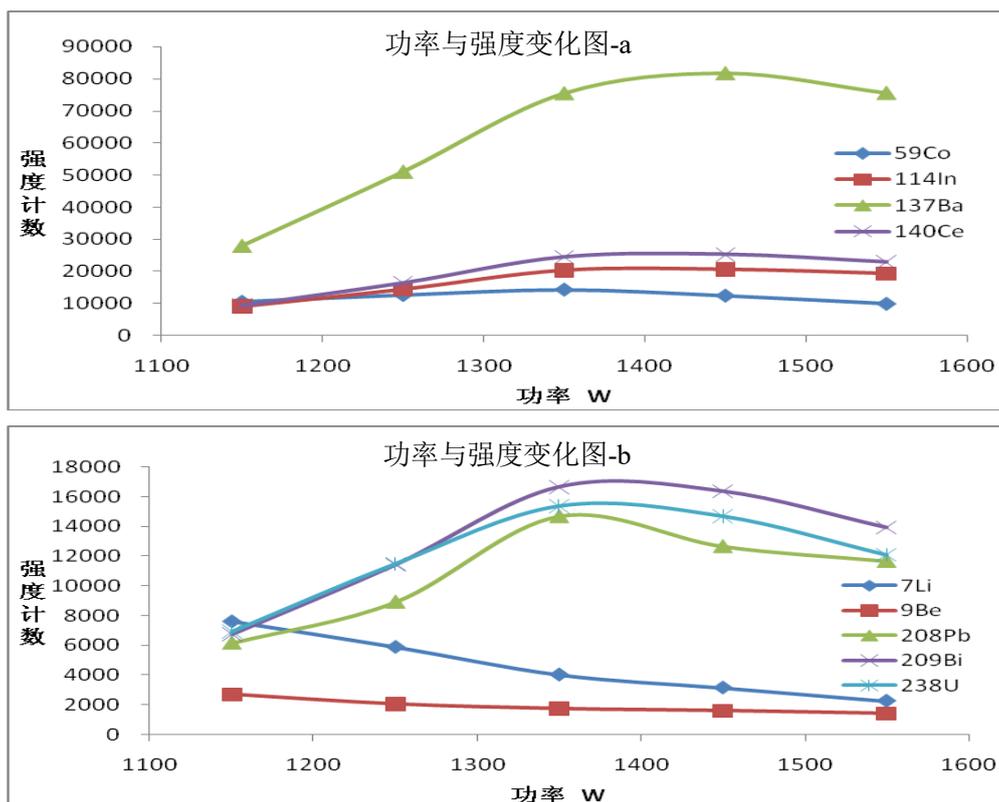


图 1 功率与强度关系图

2、雾化气流量的影响

选择仪器的最佳雾化气流量。仪器其它工作参数为：射频发生器发射功率 1 350 W，冷却气流量 13 L/min，采样深度 335 步，辅助气流量 0.80 L/min。

改变雾化气流量后检测各元素的强度的变化，检测结果见表 8，并以雾化气的流量为横坐标，强度为纵坐标绘图（见图 2）。图形显示：低质量的元素 Li、Be 的最佳雾化气流量在 1.00 L/min 左右，Co 的最佳雾化气流量在 0.95 L/min 左右，其余元素的最佳雾化气流量为 0.9 L/min 左右。

二次离子的产率随流量的增加而增加，雾化气流量在 0.80 L/min 为最好，1.10 L/min 最差；氧化物产率当雾化气流量为 1.00 L/min 时超过 5%，而当雾化气流量为 1.10 L/min 时最差，达到 16.96%，其

余都在 1.5%左右。说明雾化气流量对二次离子和氧化物产率影响比较大。

根据实验结果，最终确定的雾化气流量是：~0.9 L/min。

表 8 随雾化气流量的变化各元素强度的变化

单位为 cps

雾化气流量 (L/min)	0.8	0.9	1.0	1.1
^7Li	1 134	4 027	11 159	2 290
^9Be	921	1 743	4 637	1 452
^{59}Co	5 728	14 297	13 534	1 842
^{114}In	11 404	20 266	11 362	1 268
^{137}Ba	45 293	75 502	35 441	3 415
^{140}Ce	13 578	24 520	11 351	1 227
^{208}Pb	6 395	14 695	5 775	305
^{209}Bi	8 091	16 669	8 427	1 111
^{238}U	6 801	15 387	8 343	1 049
二次离子产率 (%)	2.19	3.22	5.10	16.96
氧化物产率 (%)	1.42	1.46	1.81	6.54

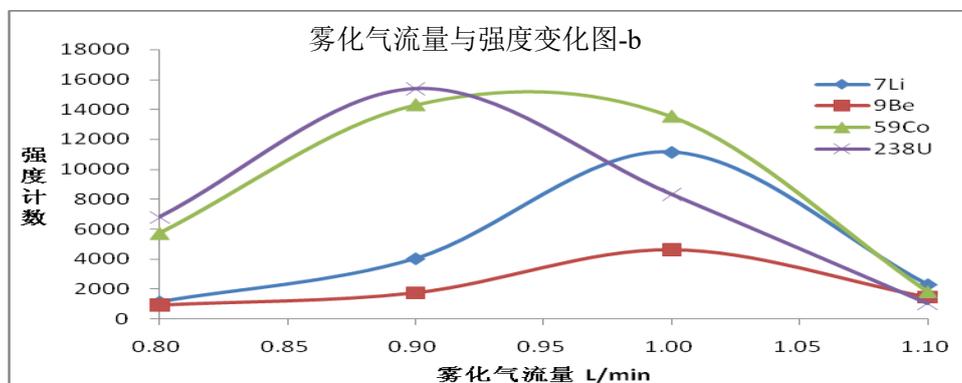
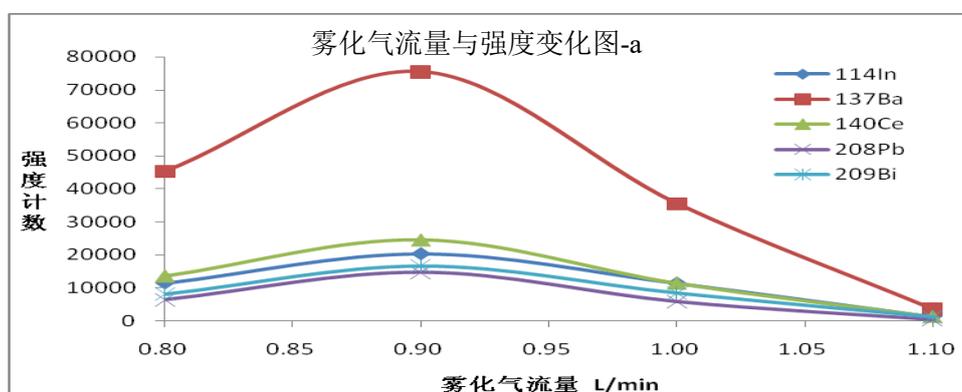


图 2 雾化气流量与强度关系图

3、采样深度的影响

选择仪器的最佳采样深度。仪器其它工作参数为：射频发生器发射功率 1 350 W，冷却气流量 13 L/min，雾化气流量 0.92 L/min，辅助气流量 0.80 L/min。

改变采样深度后检测各元素的强度变化，检测结果见表 9，并以采样深度为横坐标，强度为纵坐标绘图（见图 3）。图形显示：随采样深度的增加各元素的强度也在增加，在 330（步）处为最大。

二次离子的产率都小于 5%，在 3%左右；氧化物产率在 1.5%左右。说明采样深度对其影响很小。

根据实验结果，本标准采用的采样深度为 335（步）。

表 9 随采样深度的变化各元素强度的变化

单位为 cps

采样深度（步）	280	300	330	350	380
⁷ Li	2 720	3 326	4 027	4 134	3 968
⁹ Be	1 344	1 456	1 743	1 979	1 922
⁵⁹ Co	10 294	11 026	14 297	14 097	13 823
¹¹⁴ In	14 171	15 775	20 266	19 271	18 929
¹³⁷ Ba	54 185	62 396	75 502	73 149	71 858
¹⁴⁰ Ce	17 131	19 041	24 520	23 186	22 662
²⁰⁸ Pb	7 643	8 875	14 695	11 294	11 028
²⁰⁹ Bi	12 466	12 645	16 669	16 935	16 325
²³⁸ U	11 742	13 006	15 387	16 352	16 263
二次离子产率（%）	2.74	2.68	3.22	2.79	2.57
氧化物产率（%）	1.40	1.48	1.46	1.55	1.47

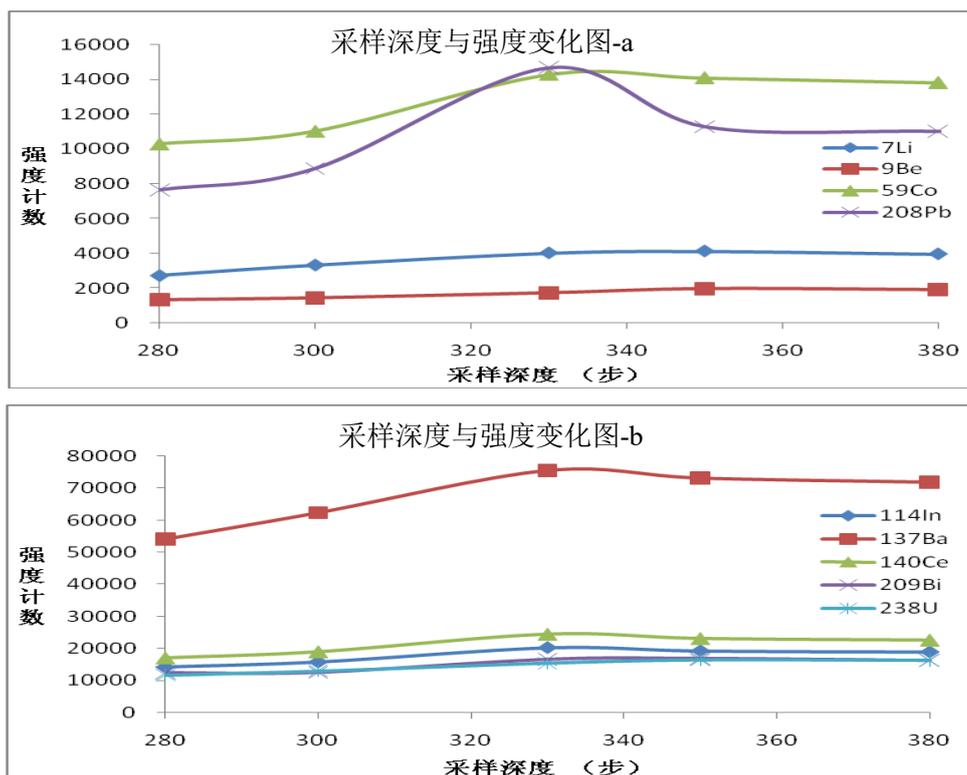


图 3 采样深度与强度关系图

4、冷却气的流量

选择仪器的最佳冷却气流量。仪器其它工作参数为：射频发生器发射功率 1350 W，雾化气流量 0.92 L/min，采样深度 335 步，辅助气流量 0.80 L/min。

改变冷却气流量后检测各元素强度的变化，检测结果见表 10，并以冷却气流量为横坐标，强度为纵坐标绘图（见图 4）。图形显示：冷却气流量在 13 L/min 时，各元素的谱线强度最大；二次离子和氧化物产率基本不变，说明冷却气的变化对其影响很小。

根据实验结果，本标准采用的冷却气流量是 13 L/min。

表 10 随冷却气流量的变化各元素强度的变化

单位为 cps

冷却气流量 (L/min)	11	13	15
⁷ Li	3 968	4 027	3 918
⁹ Be	1 922	1 743	1 736
⁵⁹ Co	13 823	14 297	12 511
¹¹⁴ In	18 929	20 266	17 048
¹³⁷ Ba	71 858	75 502	64 213
¹⁴⁰ Ce	22 662	24 520	20 512
²⁰⁸ Pb	11 028	14 695	10 941
²⁰⁹ Bi	16 325	16 669	14 974
²³⁸ U	16 263	15 387	14 745
二次离子产率 (%)	2.57	3.22	2.71
氧化物产率 (%)	1.47	1.46	1.52

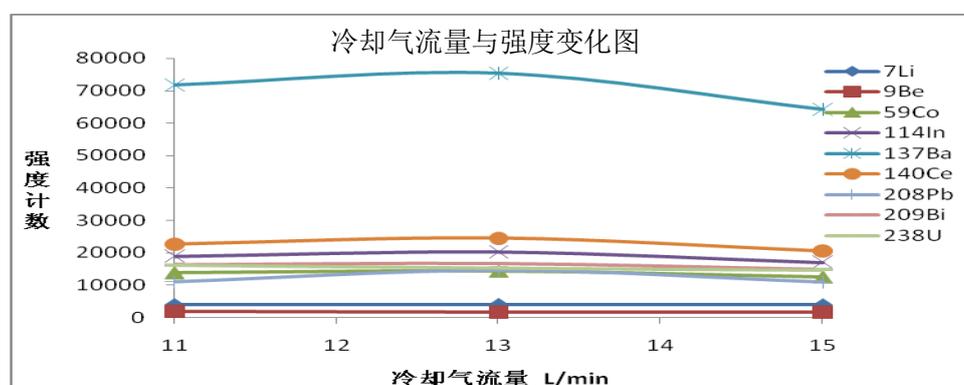


图 4 冷却气流量与强度关系图

5、内标的选择

内标的作用是：可以校正样品的基体影响，校正信号的漂移。内标的选择条件是：其化学性质和物理性质与待测元素性质尽可能一致；其在等离子体中的行为能反应待测元素的行为；内标元素不应该有同质异位素或多原子离子的干扰；应具有较好的灵敏度；样品中应不含作为内标的元素，或含量非常低；由于本标准测定的是黄铁矿样品，各种元素都有，在一般岩石样品中含量极低的 Cd、In、Ag 等元素都可能很高，只有贵金属元素含量低；所以本标准选择的内标元素为 ¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re，在样品的测定中起到非常好的校正作用。表 11 是用仪器

调试液在有内标的条件下，测定的短期稳定性结果；表 12 是用仪器调试液在无内标的条件下，测定的短期稳定性结果，调试液浓度为 1 ng/mL。带内标的测定结果比不带内标的测定结果的准确度和稳定性要好。

表 11 有内标时测定的短期稳定性

同位素质量	⁷ Li	⁹ Be	⁵⁹ Co	¹¹⁴ In	¹⁴⁰ Ce	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³⁸ U
强度 (cps)	4 026	1 743	14 297	20 266	75 502	24 520	14 570	16 670
质量浓度 (ng/mL)	1.10	1.12	1.05	1.00	1.06	1.18	0.92	0.96
RSD%	5.87	3.47	1.41	0.94	0.95	1.14	3.97	2.08

表 12 无内标时测定的短期稳定性

同位素质量	⁷ Li	⁹ Be	⁵⁹ Co	¹¹⁴ In	¹⁴⁰ Ce	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³⁸ U
强度 (cps)	4 026	1 743	14 297	20 266	75 502	24 520	14 570	16 670
质量浓度 (ng/mL)	1.05	1.03	0.97	0.92	1.02	1.10	0.85	0.89
RSD%	5.88	4.15	2.07	0.98	1.87	1.52	4.07	2.30

第五节 分析元素的线性

硫化物样品富集 Cd、As 等元素，确定其在 ICP-MS 上的测定范围非常重要。建立本标准时，用系列标准溶液对多个元素进行了线性实验，实验元素和浓度见表 13。

表 13 线性实验的元素及浓度

单位为微克每升

元素	标液 1	标液 2	标液 3	标液 4	标液 5
Cd、As	1	10	50	100	200
Ag	0.05	0.10	1.0	10	—

线性图（图 5）显示上述各元素的线性均较好。

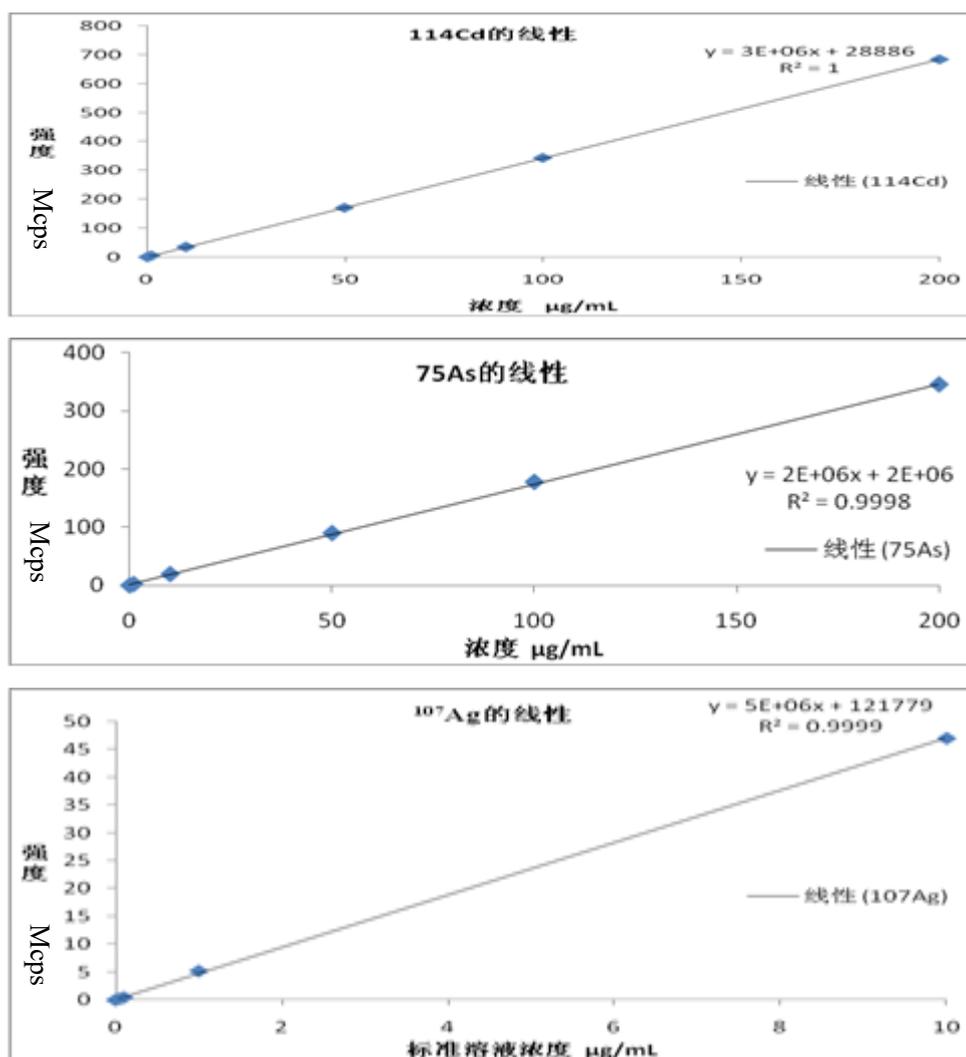


图 5 元素浓度与强度的关系

根据实验结果和样品含量范围，最终确定各元素的测定上限见表 14。

表 14 各元素的测定上限

单位为微克每克

元素	As	Mo	Ag	Cd	In	Bi
测定上限	2500	500	1250	500	500	500

第六节 质谱干扰及扣除

ICP-MS 分析技术存在着多种干扰，如：氧化物干扰、双电荷干扰、同质异位素干扰、多原子离子干扰、基体干扰等；并且每一个同位素

或多或少都存在着多种干扰，只是由于测定的元素含量高，干扰产生的影响很小，可以忽略；当测定元素的含量很低时，即使产生的干扰绝对量很小，但当其接近元素含量时，这些干扰就必须进行扣除，在此详细讨论本标准中存在的干扰及校正方法。

1、同质异位素干扰

ICP-MS 分析技术中的同质异位素干扰，一般情况下可以通过选择其他的同位素来避开干扰，但某些元素干扰是无法避开的，如：镉的首选分析质量为 ^{114}Cd ， ^{114}Sn 对其有干扰， ^{115}In 也受到 ^{115}Sn 的干扰；可以使用干扰扣除公式进行扣除， ^{114}Cd 的干扰扣除是公式 (1)， ^{115}In 的干扰扣除是公式 (2)。

$$I^{114}\text{Cd} = I^{114}\text{总} - I^{114}\text{Sn} = I^{114}\text{总} - 0.0846 \times I^{117}\text{Sn} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$I^{115}\text{In} = I^{115}\text{总} - I^{115}\text{Sn} = I^{115}\text{总} - 0.046 \times I^{117}\text{Sn} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$I^{114}\text{Cd}$ 、 $I^{115}\text{In}$ ——测定的样品中 Cd 和 In 校正后的强度，单位为计数 (cps)；

$I^{114}\text{总}$ 、 $I^{115}\text{总}$ ——在质量 114 处或 115 处检测到的强度，即 $I^{114}\text{总}$ 包括 ^{114}Cd 产生的强度和干扰产生的强度， $I^{115}\text{总}$ 包括 ^{115}In 产生的强度和干扰产生的强度，单位为计数 (cps)；

$I^{117}\text{Sn}$ ——监测的 ^{117}Sn 强度，用于计算 ^{114}Sn 和 ^{115}Sn 产生的强度，单位为计数 (cps)；

2、氧化物干扰

氧化物干扰是 ICP-MS 分析技术常见的干扰，一般比较高浓度的

元素，都要考虑其可能产生的氧化物干扰；本标准中存在的氧化物干扰有：高含量钛的氧化物干扰 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn ；锆的氧化物干扰 ^{107}Ag 、 ^{109}Ag 、 ^{111}Cd ；钼的氧化物干扰 ^{111}Cd 和 ^{114}Cd ；部分干扰可以使用公式扣除。

1) 钼的氧化物干扰

虽然钼是多同位素元素，但在质谱分析中，所有钼的同位素都受到钼的氧化物干扰，因为钼也是多同位素的元素，并且其各同位素的氧化物与钼的同位素一一对应；又由于钼在硫化物中有可能是富集元素，所以本标准中设置了钼对钼的干扰扣除。钼对同位素 ^{114}Cd 的干扰系数约为 0.0036。

2) 锆的氧化物干扰

锆的氧化物 ($^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{17}\text{O}$) 对银 (^{107}Ag) 测定产生干扰，虽然产生的干扰很小，但银的含量在 1 $\mu\text{g/g}$ 以下时，这种干扰就必须考虑扣除。锆对同位素 ^{107}Ag 干扰系数约为 0.0027；锆的氧化物 ($^{92}\text{Zr}^{17}\text{O}$) 对银 (^{109}Ag) 测定产生干扰，产生的干扰更小，干扰系数约为 0.0004；当锆含量比较高的情况下，银的测定应该选择同位素 ^{109}Ag 。

锆的氧化物 ($^{94}\text{Zr}^{17}\text{O}$) 对镉 (^{111}Cd) 的测定产生干扰，干扰系数约为 0.001；当样品中锡含量高、锆含量低情况下，应该选择同位素 ^{111}Cd 为分析质量。

3) 干扰系数计算公式

按式 (3) 计算干扰校正系数 k ：

$$k = \frac{\rho_{eq}}{\rho_{in}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_{eq} ——干扰元素标准溶液测得的相当待测元素等效质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_{in} ——干扰元素标准溶液已知浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

按式（4）扣除干扰，计算待测元素质量浓度的数值 ρ_{tr} ：

$$\rho_{tr} = \rho_{gr} - k\rho_{sin} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

ρ_{tr} ——扣除干扰后待测元素质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_{gr} ——存在干扰时，测得待测元素总质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

k ——干扰校正系数；

ρ_{sin} ——被测溶液中干扰元素实测质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

3、氯的复合离子对砷的干扰及扣除

1) 氯的复合离子对砷的干扰

在 Cl^- 存在的条件下，复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 和 $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 将对 ^{75}As 产生干扰，产生的干扰强度见表 15 和图 6。实验数据显示，2%王水在质量 75 处的干扰强度与 20 ng/mL As 的标准溶液在质量 75 处的强度相当，表明干扰是比较大的；但从图 6 可以看出干扰的强度与王水的浓度相关性非常好，通过干扰扣除公式是可以扣除的。

表 15 不同浓度王水介质对 75 质量的干扰

王水溶液浓度 (V/V)	测定强度	扣干扰后强度
0%	3304	0
1%	22305	19001
2%	42249	38945
4%	84598	81294
6%	131492	128188
10%	217297	213993
As 标准溶液 (20 ng/mL)	40747	37443

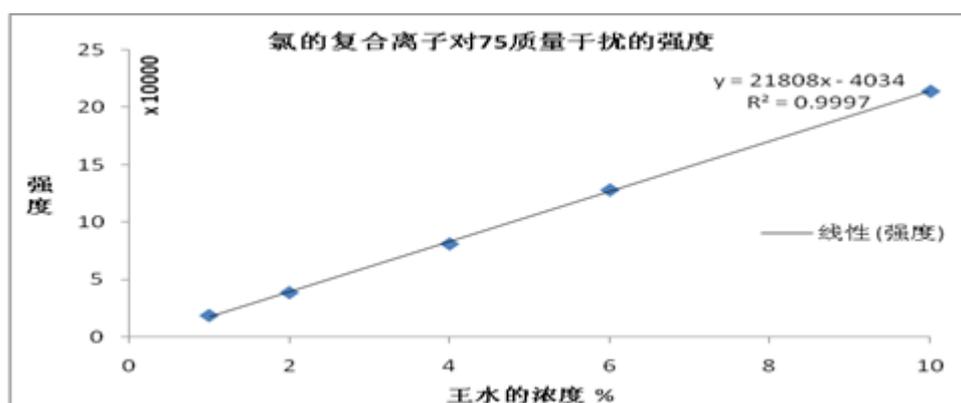


图 6 氯的复合离子对砷的干扰

2) 氯的复合离子对砷干扰的扣除

本标准使用了公式扣除方式扣除氯的复合离子对砷的干扰，表 16 是测定的不同浓度王水介质空白溶液，扣除干扰和未扣除干扰的数据对比，说明氯的干扰能够被有效扣除。

表 16 扣除王水干扰和未扣除干扰的结果比较

王水溶液 (V/V)	未扣除干扰 ⁷⁵ As	扣除干扰 ⁷⁵ As
%	ng/mL	ng/mL
1	10.46	0.059
2	21.43	-0.101
4	43.25	0.446
6	65.85	0.038
10	108.4	-0.092

⁷⁵As 干扰准确扣除过程是：测定复合离子 ⁴⁰Ar³⁷Cl 在质量 77 处的

强度，换算复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 在质量 75 的强度，由于质量 77 处有 ^{77}Se (丰度为 7.63%) 存在，必须测定 ^{82}Se 的强度换算 ^{77}Se 的强度，然而质量 82 处又有 ^{82}Kr (11.58%) 存在，所以还必须测定 ^{83}Kr 强度进行换算，如此一组干扰元素或复合离子强度的测定和一系列的换算扣除，才能完成 ^{75}As 干扰准确扣除，干扰扣除公式为：

$$I^{75}\text{As} = I^{75}\text{总} - I^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl} = I^{75}\text{总} - 3.1322 \times I^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$I^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} = I^{77}\text{总} - I^{77}\text{Se} = I^{77}\text{总} - 0.8260 \times I^{82}\text{Se} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$I^{82}\text{Se} = I^{82}\text{总} - 1.001 \times I^{83}\text{Kr} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$I^{75}\text{As}$ ——被测样品中经过干扰扣除后 As 的强度，单位为计数(cps)；

$I^{75}\text{总}$ 、 $I^{77}\text{总}$ 、 $I^{82}\text{总}$ ——在质量 75 处检测到的强度即为 $I^{75}\text{总}$ ，包括 ^{75}As 产生的强度和 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 产生的强度；同理，在质量 77 处检测到的强度即为 $I^{77}\text{总}$ ，包括 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 产生的强度和 ^{77}Se 产生的强度；同理，在质量 82 处检测到的强度即为 $I^{82}\text{总}$ ，包括 ^{82}Se 产生的强度和 ^{82}Kr 产生的强度；单位为计数 (cps)；

$I^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ——复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 在质量 75 处产生的干扰强度，单位为计数 (cps)；

$I^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ ——复合离子 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 在质量 77 处产生的干扰强度，单位为计数 (cps)；

$I^{82}\text{Se}$ 、 $I^{77}\text{Se}$ ——分别为 ^{77}Se 和 ^{82}Se 产生的强度，单位为计数(cps)；

$I^{83}\text{Kr}$ ——分别为 ^{83}Kr 产生的强度，单位为计数 (cps)。

第七节 方法质量参数确定

1、方法精密度协作试验样品的选择

根据 GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义》，用于方法准确度试验的物料必须满足代表性、均匀性和较大的水平变化范围。通过请教地质专家，分别从不同金属矿区采集硫铁矿矿石，选取5个样品进行验证，经过粉碎加工、均匀性检验、主元素含量的分析测试等步骤制备而成，验证样品的采集地点、采点矿种类型及重量等见表17，验证样品部分元素的含量见表18。

表17 硫铁矿验证样品采集地点及采点矿种类型

序号	样品编号	验证编号	省份	采集地点	采点矿种类型	重量(kg)
1	样品1	Fe1	西藏	甲玛	铜多金属矿	7.5
2	样品2	Fe2	青海	格尔木 驼路沟	钴多金属矿	23
3	样品3	Fe3	内蒙古	朱拉扎嘎	金矿	12
4	样品4	Fe4	内蒙古	阿拉善盟额济纳旗 小狐狸山	铅锌钼矿	16
5	样品5	Fe5	福建	平峰	多金属矿	7

表18 验证样品各元素的含量

单位为微克每克

元素	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
As	447	2048	4.59	555	447
Mo	1.94	10.2	1.60	303	4.68
Ag	176	0.47	1.07	5.13	10.9
Cd	94.7	0.08	0.065	31.3	49.0
In	4.18	0.01	0.077	17.2	11.8
Bi	397	6.18	36.1	71.2	19.3

用于精密度协作试验的样品必须经过均质化处理，以保证试验样品的均匀性不至于影响准确度。为此，对采集的5个拟作为精密度试验的样品进行了均匀性检验。均匀性检验参考 CNAS-GL03《能力验证

样品均匀性和稳定性评价指南》进行：将每个样品分成 11 份，每份称取 2 个样品，选择 12 个主、次、微量元素进行测试。采用单因子方差分析，分别计算样品间的均方 MS_1 和样品内的均方 MS_2 ，计算统计量 F ，若 F 小于 F 临界值，则样品是均匀的。

$$\text{每个样品的测试平均值: } \bar{x}_i = \sum_{j=1}^2 x_{ij} / 2$$

$$\text{全部样品测试的总平均值: } \bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{11} \bar{x}_i / 11$$

$$\text{样品间平方和: } SS_1 = \sum_{i=1}^{11} 2(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

$$\text{样品间均方: } MS_1 = \frac{SS_1}{(11-1)}$$

$$\text{样品内平方和: } SS_2 = \sum_{i=1}^{11} \sum_{j=1}^2 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$\text{样品内均方: } MS_2 = \frac{SS_2}{(22-11)}$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2}$$

式中： \bar{x}_i —组内平均值， $\bar{\bar{x}}$ —总平均值。

分析统计结果见表 19~表 30。检验结果表明，用于精密度协作试验的样品是均匀的。

表 19 Al 均匀性检验结果

Al ($\mu\text{g/g}$)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	10200	32900	21350	15400	1500
2-1	10100	33200	21700	15000	1500
3-1	10100	33300	21400	15700	1450
4-1	10100	32800	21300	15300	1500
5-1	10200	33000	21000	15300	1600
6-1	10100	33500	21200	15300	1600
7-1	10200	33300	21700	15300	1600
8-1	10200	32400	21900	15200	1600
9-1	10100	33300	21700	15400	1500
10-1	10150	32700	21000	15700	1490
11-1	10250	32500	21900	15700	1600
1-2	10200	32800	21200	15500	1450
2-2	10100	33300	21400	15500	1450
3-2	10300	33500	21300	15300	1500
4-2	10200	32800	21450	15300	1550
5-2	10300	32900	21500	15300	1450
6-2	10200	33400	21600	15200	1600
7-2	10300	32600	21100	15100	1500
8-2	10300	32700	21000	15500	1600
9-2	10200	32500	21600	15300	1500
10-2	10300	32900	21100	15500	1600
11-2	10280	32800	21100	15300	1500
总平均值(\bar{x})	10199	32959	21386	15368	1529
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	10100	32400	21000	15000	1450
最大值(max)	10300	33500	21900	15700	1600
标准偏差(SD)	76.0	339	285	184	59.4
相对偏差($RSD/\%$)	0.75	1.03	1.33	1.19	3.88
样品间方差 SS_1	59682	1698182	518409	322727	41682
样品内方差 SS_2	61700	715000	1192500	385000	32300
F 实测值	1.06	2.61	0.48	0.92	1.42
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 20 Ca 均匀性检验结果

Ca (μg/g)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	70100	3300	6100	3500	390
2-1	69400	3200	6100	3400	390
3-1	70200	3194	6100	3500	460
4-1	68300	3200	6100	3300	470
5-1	69700	3200	6000	3300	460
6-1	69218	3200	6100	3300	440
7-1	69800	3200	6200	3411	490
8-1	69600	3300	6000	3300	360
9-1	68100	3300	6000	3500	350
10-1	68300	3300	6100	3400	360
11-1	69500	3200	6000	3400	410
1-2	70200	3200	6000	3300	370
2-2	69200	3200	6000	3400	380
3-2	68600	3300	6000	3500	400
4-2	69800	3200	6043	3300	380
5-2	68300	3200	6100	3300	390
6-2	69400	3100	6100	3300	490
7-2	69500	3200	6100	3300	530
8-2	69500	3150	6100	3300	370
9-2	68500	3150	6100	3300	460
10-2	69800	3100	6000	3400	380
11-2	69200	3100	6100	3300	390
总平均值(\bar{x})	69283	3204	6066	3364	415
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	68100	3100	6000	3300	350
最大值(max)	70200	3300	6200	3500	530
标准偏差(SD)	654	63.5	56.6	79.2	51.2
相对偏差($RSD\%$)	0.94	1.98	0.93	2.36	12.34
样品间方差 SS_1	4263503	21478	20581	80662	37845
样品内方差 SS_2	4726653	63166	46606	51173	17100
F 实测值	0.99	0.37	0.49	1.73	2.43
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 21 Fe 均匀性检验结果

Fe (µg/g)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	286400	311900	315800	96800	291600
2-1	286200	312300	317100	97400	291500
3-1	287600	311200	315200	96400	291600
4-1	287600	312300	317600	96300	291900
5-1	285200	311100	316500	96500	292300
6-1	285100	312000	314800	97200	291900
7-1	286900	312400	315600	96900	292700
8-1	285800	312300	316200	97700	292100
9-1	287300	309900	315900	96200	292100
10-1	287300	310600	317200	96200	290400
11-1	287300	311300	315800	96300	290100
1-2	287600	311400	316300	96900	292700
2-2	285900	310100	317300	97200	291900
3-2	286100	311700	316700	97093	291800
4-2	284200	309800	315400	96400	291017
5-2	287000	310300	315400	96400	290400
6-2	287388	309600	314400	96600	292500
7-2	287200	312000	315900	96600	290900
8-2	284200	311200	314400	97300	290600
9-2	286100	311000	315900	97500	291400
10-2	285000	309600	316400	97400	292100
11-2	285000	311325	315700	97300	292100
总平均值(\bar{x})	286290	311151	315977	96845	291619
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	284200	309600	314400	96200	290100
最大值(max)	287600	312400	317600	97700	292700
标准偏差(SD)	1118	934	878	477	757
相对偏差($RSD/\%$)	0.39	0.30	0.28	0.49	0.26
样品间方差 SS_1	7029276	7517784	9833636	2126003	2517247
样品内方差 SS_2	19241328	10785313	6365000	2644778	9515139
F 实测值	0.40	0.77	1.70	0.88	0.29
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 22 Mg 均匀性检验结果

样品编号	Mg ($\mu\text{g/g}$)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	10100	7000	13900	1100	195
2-1	10200	6800	13700	1100	210
3-1	10200	6800	13900	1050	190
4-1	10400	6900	13800	1070	200
5-1	10100	6900	13900	1100	220
6-1	10300	7000	13600	1100	190
7-1	10200	6700	13700	1100	180
8-1	10100	6700	13700	1100	180
9-1	10200	6700	14000	1100	190
10-1	10100	6700	13300	1100	170
11-1	10100	6800	13800	1100	200
1-2	10300	7100	13600	1100	220
2-2	10300	7200	13700	1100	180
3-2	10300	6800	13700	1084	180
4-2	10300	6900	13908	1100	215
5-2	10100	6800	13300	1100	230
6-2	10275	6900	13800	1100	220
7-2	10400	7000	13300	1100	210
8-2	10300	7100	13900	1100	220
9-2	10300	7000	13900	1100	180
10-2	10400	6900	13400	1100	209
11-2	10200	7100	13400	1100	190
总平均值(\bar{x})	10235	6900	13691	1096	199
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	10100	6700	13300	1050	170
最大值(max)	10400	7200	14000	1100	230
标准偏差(SD)	104	148	223	12	17.3
相对偏差($RSD/\%$)	1.02	2.14	1.63	1.13	8.71
样品间方差 SS_1	98011	130000	580865	2209	2780
样品内方差 SS_2	130313	330000	460868	1028	3526
F 实测值	0.83	0.43	1.39	2.36	0.87
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 23 Co 均匀性检验结果

Co (μg/g)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	83.2	5570	56.2	13.4	1.82
2-1	85.1	5571	55.2	13.4	1.82
3-1	84.7	5573	56.8	14.0	1.94
4-1	83.3	5584	56.6	13.8	1.82
5-1	85.1	5585	55.8	13.9	1.83
6-1	84.8	5595	54.0	13.8	1.88
7-1	86.3	5601	55.4	13.7	1.89
8-1	84.6	5608	55.1	13.7	1.90
9-1	83.2	5610	53.5	14.0	1.85
10-1	82.8	5612	55.8	14.1	1.90
11-1	85.0	5615	54.7	14.1	1.91
1-2	84.8	5622	56.2	14.3	1.92
2-2	83.9	5623	55.5	13.4	1.87
3-2	84.0	5638	53.8	13.7	1.84
4-2	82.5	5227	55.2	13.6	1.88
5-2	85.3	5654	55.5	14.0	1.93
6-2	86.3	5658	56.2	13.8	1.94
7-2	82.4	5658	54.3	13.8	1.91
8-2	84.8	5681	55.7	14.1	1.87
9-2	85.6	5682	53.5	13.7	1.92
10-2	82.8	5684	53.1	14.2	1.93
11-2	84.8	5687	55.7	13.4	1.84
总平均值(\bar{x})	84.3	5606	55.2	13.8	1.88
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	82.4	5227	53.1	13.4	1.82
最大值(max)	86.3	5687	56.8	14.3	1.94
标准偏差(SD)	1.17	93.0	1.06	0.27	0.041
相对偏差($RSD\%$)	1.39	1.66	1.92	1.96	2.19
样品间方差 SS_1	14.5	96626	10.7	0.67	0.010
样品内方差 SS_2	14.3	84978	12.9	0.86	0.026
F 实测值	1.12	1.25	0.91	0.85	0.41
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 24 Rb 均匀性检验结果

Rb ($\mu\text{g/g}$)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	5.56	50.4	22.8	183	2.97
2-1	5.63	48.8	22.9	182	2.96
3-1	5.59	48.1	22.2	183	2.74
4-1	5.85	49.6	22.4	175	2.79
5-1	5.72	50.8	22.8	176	2.74
6-1	5.61	50.9	22.2	174	2.62
7-1	5.75	48.4	22.8	182	2.71
8-1	5.55	50.7	22.9	177	2.95
9-1	5.62	50.2	22.4	182	2.99
10-1	5.85	48.1	22.3	180	2.75
11-1	5.60	49.0	23.1	180	2.71
1-2	5.71	50.0	22.2	176	2.75
2-2	5.58	49.3	23.1	178	2.65
3-2	5.75	48.1	22.5	183	2.91
4-2	5.87	49.7	22.8	175	2.80
5-2	5.73	48.3	23.1	177	2.78
6-2	5.69	49.1	22.8	174	2.73
7-2	5.60	49.5	22.2	174	2.86
8-2	5.70	48.6	23.0	175	2.87
9-2	5.85	48.7	23.1	177	2.71
10-2	5.64	48.9	23.0	181	2.78
11-2	5.84	49.3	23.2	178	3.00
总平均值(\bar{x})	5.69	49.3	22.7	178	2.81
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	5.55	48.1	22.2	174	2.62
最大值(max)	5.87	50.9	23.2	183	3.00
标准偏差(SD)	0.11	0.90	0.35	3.25	0.11
相对偏差($RSD\%$)	1.85	1.83	1.54	1.83	4.04
样品间方差 SS_1	0.11	7.83	1.34	141	0.080
样品内方差 SS_2	0.13	9.26	1.23	81.6	0.19
F 实测值	0.90	0.93	1.20	1.90	0.46
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 25 Ag 均匀性检验结果

样品编号	Ag ($\mu\text{g/g}$)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	182	0.45	1.06	4.83	10.3
2-1	175	0.49	1.11	4.96	10.6
3-1	175	0.47	1.03	4.92	10.4
4-1	178	0.45	1.01	4.96	10.3
5-1	179	0.49	1.15	4.99	10.6
6-1	180	0.46	1.00	4.98	10.2
7-1	177	0.42	1.13	4.96	10.6
8-1	185	0.41	1.17	4.87	10.7
9-1	176	0.44	1.08	4.99	10.3
10-1	177	0.44	1.02	5.02	10.2
11-1	183	0.42	1.11	4.96	10.2
1-2	181	0.49	1.15	4.94	10.2
2-2	177	0.43	1.01	5.00	10.2
3-2	182	0.49	1.08	4.89	10.5
4-2	176	0.41	1.09	4.95	10.6
5-2	185	0.46	1.14	4.90	10.2
6-2	179	0.46	1.11	4.96	10.2
7-2	184	0.40	1.06	4.93	10.5
8-2	176	0.40	1.15	5.00	10.5
9-2	182	0.41	1.11	4.85	10.4
10-2	178	0.40	1.01	4.93	10.5
11-2	175	0.46	1.02	5.03	10.5
总平均值(\bar{x})	179	0.44	1.08	4.95	10.4
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	175	0.40	1.00	4.83	10.2
最大值(max)	185	0.49	1.17	5.03	10.7
标准偏差(SD)	3.33	0.031	0.055	0.053	0.17
相对偏差($RSD/\%$)	1.86	7.11	5.11	1.07	1.63
样品间方差 SS_1	70.4	0.015	0.037	0.023	0.27
样品内方差 SS_2	163	0.0063	0.027	0.037	0.33
F 实测值	0.48	2.55	1.53	0.67	0.91
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 26 Cs 均匀性检验结果

Cs ($\mu\text{g/g}$)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	1.70	1.20	1.24	12.3	0.17
2-1	1.64	1.30	1.21	12.5	0.16
3-1	1.70	1.25	1.22	12.2	0.16
4-1	1.72	1.24	1.22	12.6	0.17
5-1	1.68	1.22	1.22	12.6	0.17
6-1	1.60	1.19	1.24	12.5	0.16
7-1	1.70	1.21	1.27	12.7	0.17
8-1	1.67	1.21	1.20	12.0	0.16
9-1	1.63	1.25	1.27	12.3	0.17
10-1	1.72	1.25	1.25	12.6	0.16
11-1	1.68	1.30	1.20	12.0	0.17
1-2	1.71	1.29	1.28	12.3	0.17
2-2	1.69	1.27	1.28	11.9	0.17
3-2	1.73	1.30	1.25	12.4	0.16
4-2	1.68	1.23	1.25	12.3	0.17
5-2	1.72	1.20	1.24	12.7	0.17
6-2	1.67	1.25	1.24	12.0	0.17
7-2	1.61	1.25	1.22	12.1	0.17
8-2	1.66	1.21	1.28	12.1	0.16
9-2	1.67	1.25	1.27	12.6	0.17
10-2	1.67	1.28	1.28	12.6	0.16
11-2	1.68	1.26	1.26	12.0	0.16
总平均值(\bar{x})	1.68	1.25	1.24	12.3	0.17
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	1.60	1.19	1.20	11.9	0.16
最大值(max)	1.73	1.30	1.28	12.7	0.17
标准偏差(SD)	0.035	0.034	0.027	0.26	0.005
相对偏差($RSD/\%$)	2.08	2.76	2.14	2.13	3.03
样品间方差 SS_1	0.014	0.015	0.0039	0.85	0.00038
样品内方差 SS_2	0.012	0.010	0.011	0.60	0.00015
F 实测值	1.23	1.67	0.39	1.56	2.80
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 27 Bi 均匀性检验结果

Bi ($\mu\text{g/g}$)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	394	5.82	36.4	66.1	19.1
2-1	397	6.06	36.6	67.0	17.9
3-1	409	5.97	35.6	66.6	18.2
4-1	402	6.06	35.2	66.5	18.9
5-1	396	6.08	36.4	67.1	17.9
6-1	404	5.69	35.3	66.4	19.1
7-1	409	5.83	35.5	67.0	18.8
8-1	397	5.93	36.3	66.1	18.4
9-1	400	5.84	36.0	66.3	19.0
10-1	401	5.73	36.9	65.5	18.7
11-1	397	6.04	35.6	65.3	18.3
1-2	397	6.00	35.1	66.9	18.4
2-2	403	6.06	35.7	67.5	18.7
3-2	403	5.95	36.1	66.8	18.2
4-2	403	5.66	36.3	67.5	18.6
5-2	399	5.95	36.1	66.7	18.7
6-2	400	5.69	35.2	68.0	18.3
7-2	400	5.96	36.5	68.2	18.9
8-2	403	5.98	35.8	66.2	18.4
9-2	409	5.99	36.2	68.8	18.1
10-2	408	5.89	36.8	65.8	18.8
11-2	404	5.94	36.5	68.9	17.9
总平均值(\bar{x})	402	5.91	36.0	66.9	18.5
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	394	5.66	35.1	65.3	17.9
最大值(max)	409	6.08	36.9	68.9	19.1
标准偏差(SD)	4.43	0.13	0.54	0.97	0.39
相对偏差($RSD/\%$)	1.10	2.20	1.51	1.45	2.08
样品间方差 SS_1	212	0.21	3.06	6.98	1.37
样品内方差 SS_2	201	0.14	3.14	12.7	1.75
F 实测值	1.16	1.61	1.07	0.60	0.86
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 28 U 均匀性检验结果

U ($\mu\text{g/g}$)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	0.38	1.30	0.94	19.9	0.42
2-1	0.39	1.28	0.89	20.4	0.38
3-1	0.38	1.21	0.93	20.3	0.41
4-1	0.38	1.28	0.89	20.1	0.37
5-1	0.43	1.21	0.88	19.1	0.38
6-1	0.43	1.20	0.89	20.8	0.37
7-1	0.43	1.15	0.89	19.5	0.37
8-1	0.42	1.22	0.88	20.0	0.39
9-1	0.40	1.25	0.88	20.3	0.40
10-1	0.39	1.22	0.91	20.7	0.37
11-1	0.42	1.30	0.88	20.4	0.41
1-2	0.38	1.24	0.90	18.6	0.41
2-2	0.42	1.19	0.88	19.9	0.38
3-2	0.41	1.18	0.93	20.9	0.38
4-2	0.40	1.15	0.92	19.6	0.42
5-2	0.41	1.34	0.89	19.6	0.39
6-2	0.42	1.16	0.88	19.7	0.39
7-2	0.41	1.31	0.91	20.7	0.40
8-2	0.39	1.30	0.89	19.7	0.40
9-2	0.41	1.33	0.88	19.6	0.38
10-2	0.40	1.26	0.89	20.7	0.41
11-2	0.42	1.23	0.94	19.5	0.39
总平均值(\bar{x})	0.41	1.24	0.90	20.0	0.39
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	0.38	1.15	0.88	18.6	0.37
最大值(max)	0.43	1.34	0.94	20.9	0.42
标准偏差(SD)	0.017	0.058	0.021	0.59	0.016
相对偏差($RSD/\%$)	4.25	4.67	2.34	2.95	4.06
样品间方差 SS_1	0.0041	0.024	0.0055	3.93	0.0018
样品内方差 SS_2	0.0022	0.046	0.0038	3.40	0.0035
F 实测值	2.09	0.57	1.59	1.27	0.55
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 29 As 均匀性检验结果

样品编号	As ($\mu\text{g/g}$)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	469	2113	4.90	557	444
2-1	469	2112	4.81	556	446
3-1	466	2081	4.91	546	435
4-1	451	2068	5.19	545	447
5-1	449	2100	4.73	554	439
6-1	447	2100	4.96	557	447
7-1	453	2036	5.15	551	450
8-1	461	2045	5.13	545	440
9-1	446	2101	5.67	555	439
10-1	447	2084	5.16	559	440
11-1	446	2041	4.67	547	442
1-2	456	2107	5.15	561	439
2-2	464	2056	5.54	552	442
3-2	459	2053	4.70	550	449
4-2	469	2048	5.05	549	451
5-2	455	2069	5.62	559	435
6-2	457	2061	4.74	541	447
7-2	455	2078	5.55	546	442
8-2	461	2094	5.18	548	441
9-2	469	2053	5.16	540	450
10-2	456	2071	5.62	541	434
11-2	457	2075	5.11	552	435
总平均值(\bar{x})	457	2075	5.12	551	442
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	446	2036	4.67	540	434
最大值(max)	469	2113	5.67	561	451
标准偏差(SD)	7.89	24.1	0.31	6.25	5.32
相对偏差($RSD/\%$)	1.73	1.16	6.13	1.14	1.20
样品间方差 SS_1	590	4870	0.91	342	324
样品内方差 SS_2	717	7311	1.16	479	270
F 实测值	0.91	0.73	0.86	0.79	1.32
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

表 30 Mo 均匀性检验结果

Mo (μg/g)					
样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1-1	1.97	10.7	1.72	308	4.30
2-1	2.02	10.7	1.69	304	4.36
3-1	1.95	10.5	1.71	311	4.52
4-1	2.09	11.0	1.64	294	4.34
5-1	1.86	11.0	1.70	301	4.36
6-1	1.98	10.8	1.69	293	4.41
7-1	1.94	10.6	1.69	305	4.42
8-1	2.03	10.6	1.71	302	4.42
9-1	1.86	11.0	1.65	307	4.38
10-1	1.95	10.7	1.74	303	4.43
11-1	1.98	10.5	1.69	303	4.45
1-2	1.92	11.0	1.62	300	4.48
2-2	2.15	10.9	1.67	303	4.38
3-2	2.04	11.0	1.69	303	4.37
4-2	2.01	10.7	1.74	295	4.55
5-2	1.98	10.9	1.69	302	4.49
6-2	2.12	10.9	1.69	292	4.51
7-2	2.08	11.0	1.73	290	4.53
8-2	2.06	10.8	1.70	300	4.53
9-2	2.02	10.9	1.69	302	4.46
10-2	2.01	10.6	1.70	304	4.52
11-2	1.98	10.7	1.71	303	4.37
总平均值(\bar{x})	2.00	10.8	1.69	301	4.43
样品数(m)	11	11	11	11	11
最小值(min)	1.86	10.5	1.62	290	4.30
最大值(max)	2.15	11.0	1.74	311	4.55
标准偏差(SD)	0.074	0.17	0.029	5.32	0.073
相对偏差($RSD/\%$)	3.72	1.60	1.72	1.77	1.65
样品间方差 SS_1	0.058	0.24	0.0045	401	0.026
样品内方差 SS_2	0.059	0.38	0.013	194	0.087
F 实测值	1.08	0.69	0.37	2.27	0.33
$F_{0.01(10,11)}$	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
$F_{0.05(10,11)}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85

2、方法精密度试验的组织与实施

按照 GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义》的要求，在 2009-2010 年期间，邀请了 10 个实验室参加方法精密度协作试验，每个实验室的实验人员依据提供的分析方法（草案），按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的要求对所接受的样品要求测试的元素提供 4 个独立分析数据，给每个参加试验的实验室只提供测定元素的含量范围。考虑分析方法适用性，选择参加验证的实验室包括东北、华北、华中、西南等不同地区；实验室名称及代码见表 31：

表 31 实验室名称及代码

序号	实验室代码	实验室
1	A1	天津地质矿产研究所
2	A2	西安地矿所测试中心
3	A3	国家地质实验测试中心
4	A4	沈阳地质矿产研究所
5	A5	安徽省地质实验研究所
6	A6	成都地质矿产研究所
7	A7	黑龙江地质矿产测试应用研究所
8	A8	山东省地质科学研究院测试中心
9	A9	湖北省地质实验研究所
10	A10	浙江省地质矿产研究所

3、方法精密度协作试验数据统计分析

收到各实验室数据后，按实验室、分析方法和分析项目分组列表进行汇总，检查各实验室数据是否有缺数或漏项，原始数据按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的基本方法进行

一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔 h 和 k 统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦 (Cochran) 和格拉布斯 (Grubbs) 检验剔除离群值，保留歧离值，结果见表 32~表 44。

表 32 砷精密密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	432	2138	6.79	557	470
	411	2186	6.50	556	444
	424	2208	7.00	522	457
	429	2122	6.66	568	447
2	461	2169	5.55	604	477
	469	2151	5.77	582	477
	469	2138	5.80	585	476
	466	2188	6.08	573	476
3	446	2112	4.36	546	446
	451	2081	5.11	545	453
	442	2124	5.62	554	439
	447	2068	5.62	536	435
4	473**	2200**	3.73	557	475
	474**	1900**	4.73	586	468
	507**	2100**	4.67	551	455
	522**	2100**	4.64	545	463
5	446	2009	4.32	555	449
	449	1944	4.21	559	439
	453	1933	4.09	547	442
	455	1998	3.99	561	447
6	456	2016	4.37	552	428
	447	2036	4.08	550	431
	445	1931	4.17	549	450
	455	2045	3.98	570	440
7	480	2101	3.83	567	477
	475	2084	4.81	573	470
	485	2041	4.74	572	466
	476	2107	5.15	559	476
8	464	2056	5.83	530	431
	461	2053	5.76	523	440
	474	2048	5.77	527	442
	474	2034	5.67	541	450

表 32 砷精密度协作实验原始数据表 (续)

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
9	459	2113	4.30	546	426
	469	2035	5.54	548	439
	436	2069	4.65	540	435
	487	2061	4.50	541	447
10	456	2078	4.96	524	435
	469	2094	4.70	528	434
	457	2053	4.91	536	441
	470	2071	4.90	531	442

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

表 33 钼精密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	2.23	10.7	1.68	308	4.41
	1.97	10.5	1.72	313	4.25
	2.17	11.0	1.63	311	4.53
	1.65	11.0	1.51	315	4.70
2	1.95	11.4	1.73	303	4.36
	1.86	10.8	1.78	304	4.27
	2.09	11.1	1.67	302	4.45
	1.95	10.6	1.74	303	4.14
3	1.98	10.2	1.85	300	4.85
	1.86	10.0	1.69	300	3.76
	1.94	10.6	1.63	303	4.61
	1.98	10.4	1.61	301	5.29
4	2.32	11.3	2.46**	308**	4.82
	2.31	11.2	1.49**	337**	3.60
	2.50	11.4	2.59**	301**	4.59
	2.40	11.2	2.24**	329**	4.28
5	2.43	11.5	1.55	293	5.01
	2.24	11.4	1.79	282	4.80
	2.34	11.0	1.64	290	4.84
	2.41	10.7	1.82	295	5.21
6	1.84	10.0	1.64	285	5.13
	1.92	10.5	1.70	292	4.84
	1.98	11.0	1.66	304	5.39
	2.08	10.9	1.72	303	4.38
7	2.15	11.0	1.60	317	4.51

表 33 钼精密度协作实验原始数据表（续）

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
7	2.06	10.7	1.56	322	3.89
	2.24	10.7	1.78	328	4.37
	2.16	11.1	1.48	331	4.20
8	2.52	9.66	1.67	270	4.42
	2.65	9.84	1.53	271	4.76
	2.36	9.80	1.72	272	4.28
9	2.14	9.62	1.57	278	4.36
	2.40	10.9	1.83*	305	4.04
	2.13	11.1	1.84*	302	4.20
10	2.32	10.9	1.81*	294	3.99
	2.27	11.0	2.06*	307	3.81
	1.67	10.8	1.50	320	4.64
	1.81	10.9	1.51	320	3.76
	1.98	10.6	2.23	322	4.34
	1.63	10.5	1.49	318	4.43

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

表 34 银精密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	167	0.46**	1.30*	4.85	10.2
	161	0.56**	1.34*	4.74	9.66
	166	0.45**	1.26*	4.45	9.57
	159	0.41**	1.46*	4.74	9.62
2	184	0.35	1.01	5.08	10.3
	185	0.31	0.91	4.97	10.6
	183	0.33	0.96	5.05	10.8
	184	0.31	0.99	5.04	10.3
3	171	0.41	0.72	4.76	10.1
	171	0.42	1.29	4.77	10.0
	182	0.42	1.08	4.84	10.3
	179	0.41	0.88	4.92	9.80
4	170**	0.56	1.10	4.70**	10.5
	179**	0.52	1.01	5.22**	10.4
	180**	0.51	1.13	4.72**	10.4
	197**	0.50	1.06	5.29**	10.4
5	181	0.46	1.09	4.67	10.0
	183	0.45	1.05	4.74	10.1

表 34 银精密度协作实验原始数据表 (续)

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
5	175	0.45	1.12	4.99	9.94
	177	0.42	1.05	4.85	9.57
6	180	0.40	1.16	5.01	9.48**
	175	0.37	1.07	4.83	10.5**
	182	0.35	0.83	4.93	9.17**
	187	0.35	0.81	4.81	9.22**
7	186	0.40	0.70**	4.62	10.4
	184	0.40	1.01**	4.61	10.3
	189	0.42	1.36**	4.67	10.2
	186	0.45	0.73**	4.60	10.3
8	174	0.33	1.23*	4.63	9.94
	176	0.31	1.33*	4.62	10.0
	177	0.37	1.25*	4.56	10.3
	178	0.34	1.38*	4.73	10.2
9	185	0.46	1.03	5.03	10.3
	181	0.45	0.96	4.91	10.3
	185	0.44	0.93	4.98	10.4
	193	0.44	1.07	4.97	10.3
10	177	0.39	1.09	4.82	10.2
	176	0.42	1.08	4.71	10.2
	177	0.40	1.04	4.67	10.1
	176	0.37	1.05	4.79	10.2

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

表 35 镉精密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	87.4	0.069	0.045	30.3	44.3*
	82.3	0.052	0.050	28.9	41.3*
	81.0	0.067	0.053	28.8	41.0*
	81.7	0.056	0.048	28.0	42.4*
2	97.7	-	0.065	31.6	50.7
	97.6	-	0.060	31.9	51.5
	98.8	-	0.070	31.4	52.2
	98.7	-	0.070	31.7	50.1
3	95.6	0.044	0.050	29.5	48.2
	95.4	0.035	0.060	29.1	49.1
	94.2	0.044	0.057	30.1	49.8

表 35 镉精密度协作实验原始数据表 (续)

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
3	93.9	0.039	0.056	29.1	48.3
4	82.9	0.025	0.044	29.3	48.1
	88.6	0.024	0.056	27.9	45.1
	84.5	0.026	0.043	28.8	49.1
	85.2	0.023	0.044	28.5	45.0
5	90.2	0.066	0.061	31.9	48.1
	88.2	0.059	0.056	32.4	48.6
	86.9	0.057	0.056	32.2	49.7
	87.2	0.063	0.059	33.4	51.1
6	96.3	0.060	0.040	32.5	49.7
	94.5	0.050	0.050	32.3	51.2
	95.1	0.061	0.051	30.1	51.9
	97.8	0.065	0.049	31.4	50.0
7	96.7	0.091	0.072	29.8	48.0
	95.2	0.100	0.080	29.0	48.2
	96.4	0.084	0.071	29.4	48.7
	95.8	0.081	0.077	29.7	49.0
8	94.8	0.079	0.064*	28.4	47.1
	95.5	0.070	0.068*	27.9	47.8
	96.2	0.082	0.046*	28.0	47.9
	97.5	0.062	0.068*	28.7	48.1
9	106**	0.100	0.12**	26.2	41.6*
	99.4**	0.110	0.12**	25.9	42.1*
	98.7**	0.090	0.12**	25.3	40.9*
	109**	0.110	0.12**	25.8	41.3*
10	97.6	0.055	0.054	32.4	51.5
	97.8	0.059	0.059	32.3	51.8
	97.9	0.066	0.056	31.6	50.3
	97.5	0.073	0.056	32.8	51.6

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

表 36 铜精密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	4.08	0.010	0.064	17.1	11.5
	3.82	0.010	0.076	16.7	10.8
	3.73	0.015	0.069	15.6	10.6
	3.77	0.011	0.061	16.9	11.0

表 36 钢精密度协作实验原始数据表 (续)

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
2	4.09	-	0.080	14.6*	13.2
	4.07	-	0.088	14.3*	13.0
	4.05	-	0.084	14.5*	13.4
	4.12	-	0.080	14.5*	13.1
3	4.14	0.015	0.078	17.0	11.9
	4.16	0.015	0.074	17.0	11.7
	4.17	0.015	0.073	17.3	11.7
	4.25	0.016	0.074	17.2	11.8
4	4.57**	0.016	0.056	16.9	12.1
	4.75**	0.014	0.061	17.1	12.4
	4.16**	0.017	0.072	16.9	12.0
	4.18**	0.015	0.073	16.8	12.0
5	5.71*	0.018	0.11*	17.4	12.6
	5.80*	0.018	0.11*	17.5	12.5
	5.48*	0.017	0.10*	18.1	12.7
	5.38*	0.017	0.10*	18.3	13.2
6	4.48	0.031**	0.068	17.2*	12.2
	4.49	0.027**	0.081	18.8*	11.9
	4.62	0.009	0.058	17.1*	11.6
	4.71	0.012	0.062	17.0*	11.7
7	4.71	0.011	0.077	18.9	13.0
	4.79	0.011	0.078	18.6	13.4
	4.84	0.010	0.078	19.0	13.2
	4.78	0.010	0.076	18.8	13.2
8	4.05	0.019	0.074	17.7	12.7
	4.05	0.016	0.075	17.5	12.8
	4.17	0.015	0.079	17.5	12.8
	4.11	0.016	0.077	18.1	12.9
9	4.35	0.020	0.090*	18.3	12.8
	4.56	0.010	0.10*	17.8	13.0
	4.42	0.020	0.090*	17.5	12.5
	4.53	0.010	0.090*	18.3	12.6
10	4.44	0.011	0.073	18.8	12.8
	4.37	0.010	0.071	18.9	12.7
	4.34	0.009	0.077	18.7	12.8
	4.35	0.010	0.074	18.0	12.8

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

表 37 铋精密度协作实验原始数据表

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	397	6.39	33.9	68.8	20.1
	411	5.60	34.5	67.8	18.5
	392	6.32	35.9	64.2	18.3
	394	6.42	33.8	69.3	18.7
2	392	6.21	38.8	70.6	18.8
	397	6.14	39.0	69.9	19.4
	392	6.44	39.6	69.0	19.2
	390	6.08	38.9	70.4	19.8
3	396	5.97	33.8	65.5*	17.9
	395	5.89	35.2	65.6*	18.3
	405	5.96	33.9	66.6*	18.1
	391	5.61	33.2	64.0*	17.7
4	401**	6.27	36.6	67.5	18.6
	378**	6.28	37.5	67.5	19.3
	341**	6.02	36.5	66.6	19.5
	367**	6.25	36.5	66.7	19.4
5	397	6.21	37.3	65.9	18.4
	396	5.99	37.0	66.9	19.0
	389	6.21	36.6	65.7	18.8
	387	6.13	35.9	67.8	18.3
6	398	5.62*	33.1*	65.0	17.7
	388	6.09*	35.4*	66.9	18.9
	407	5.82*	32.1*	67.5	17.2
	417	4.97*	33.6*	69.9	17.3
7	324**	5.83	34.6	67.0	18.2
	352**	5.77	34.6	65.9	18.6
	357**	5.80	34.6	66.9	18.6
	352**	5.77	34.2	67.6	18.5
8	404	5.72	34.6	67.2	18.0
	400	5.84	35.0	66.7	18.5
	406	5.79	35.6	66.7	18.6
	407	5.76	34.8	67.9	18.4
9	401	5.38	31.2	61.8*	16.7
	401	5.56	32.2	61.4*	16.7
	409	5.03	31.5	59.5*	16.2
	413	5.27	32.0	61.0*	16.3
10	379	5.92	35.3	67.5	18.1
	381	6.03	34.9	68.1	18.1

表 37 铋精密度协作实验原始数据表 (续)

单位为微克每克

实验室 i	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
10	381	5.75	35.1	66.5	18.2
	380	5.88	35.6	67.2	18.4

注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。

用检验合格的数据按 GB/T 6379.2-2004 计算方法的复性限与再现性限, 各元素分析精密度协作试验数据汇总统计分析见表 38~表 43, 重复性 S_r 和再现性 S_R 关系比较图见图 7~图 12。建立方法精密度值 (重复性限 r 、重复性限 R) 和平均水平 m 之间的函数关系式, 见表 44。

表 38 砷含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

As	水平 j				
统计参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
参加实验室数目	10	10	10	10	10
有效实验室数目	9	9	10	10	10
总平均值	457	2075	5.05	552	451
重复性标准差 (S_r)	9.045	32.08	0.368	11.09	7.561
再现性标准差 (S_R)	17.79	69.12	0.890	19.43	16.58
重复性限 (r)	25.32	89.83	1.032	31.04	21.17
再现性限 (R)	49.82	193.5	2.492	54.41	46.43

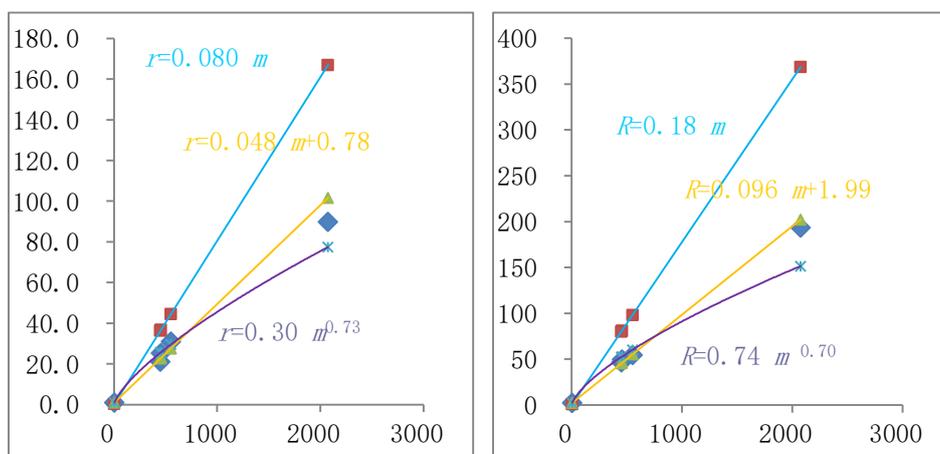


图 7 砷的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 39 钼含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

Mo	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
统计参数					
参加实验室数目	10	10	10	10	10
有效实验室数目	10	10	9	9	10
总平均值	2.12	10.7	1.69	302	4.46
重复性标准差 (S_r)	0.141	0.264	0.153	4.886	0.354
再现性标准差 (S_R)	0.256	0.505	0.156	16.22	0.432
重复性限 (r)	0.394	0.740	0.428	13.68	0.992
再现性限 (R)	0.718	1.413	0.437	45.42	1.208

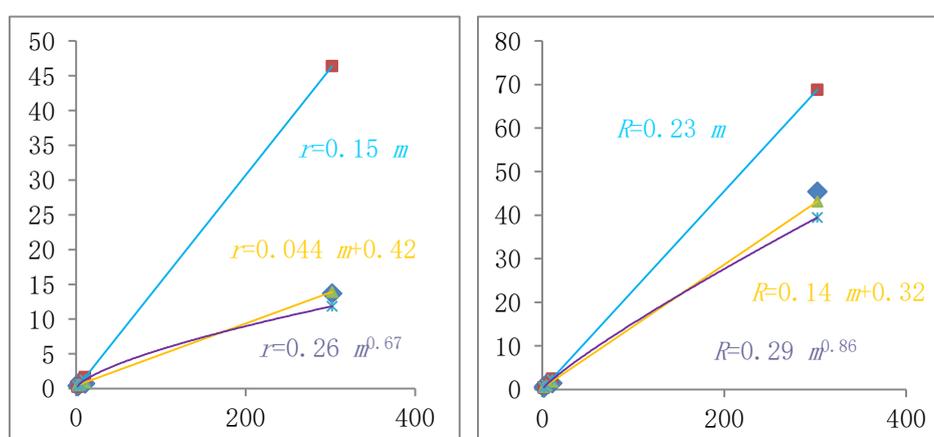


图 8 钼的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 40 银含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

Ag	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
统计参数					
参加实验室数目	10	10	10	10	10
有效实验室数目	9	9	9	9	9
总平均值	179	0.41	1.09	4.80	10.2
重复性标准差 (S_r)	3.621	0.020	0.113	0.093	0.178
再现性标准差 (S_R)	7.751	0.064	0.170	0.165	0.287
重复性限 (r)	10.14	0.056	0.315	0.261	0.499
再现性限 (R)	21.70	0.178	0.475	0.463	0.805

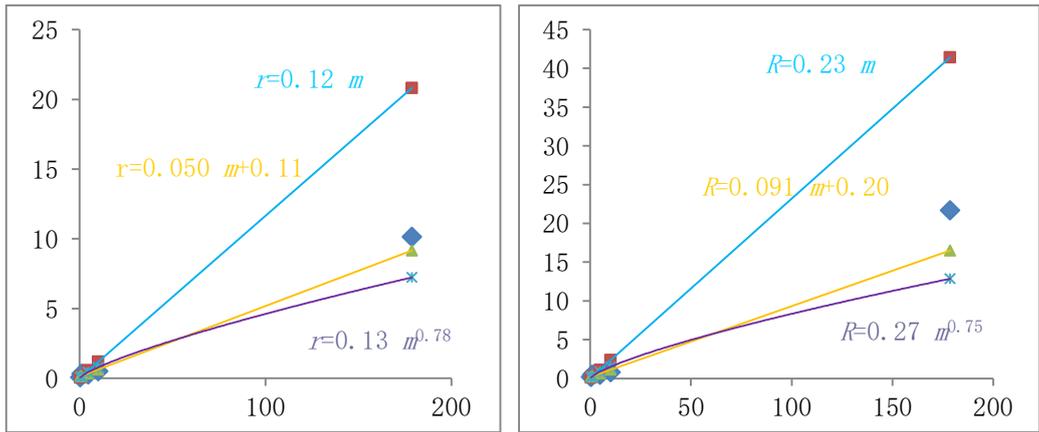


图9 银的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 41 镉含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

Cd	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
统计参数					
参加实验室数目	10	9	10	10	10
有效实验室数目	9	9	9	10	10
总平均值	92.8	0.064	0.057	29.9	47.8
重复性标准差 (S_r)	1.547	0.007	0.005	0.616	1.093
再现性标准差 (S_R)	5.853	0.024	0.010	2.187	3.584
重复性限 (r)	4.332	0.020	0.015	1.725	3.061
再现性限 (R)	16.39	0.067	0.029	6.123	10.03

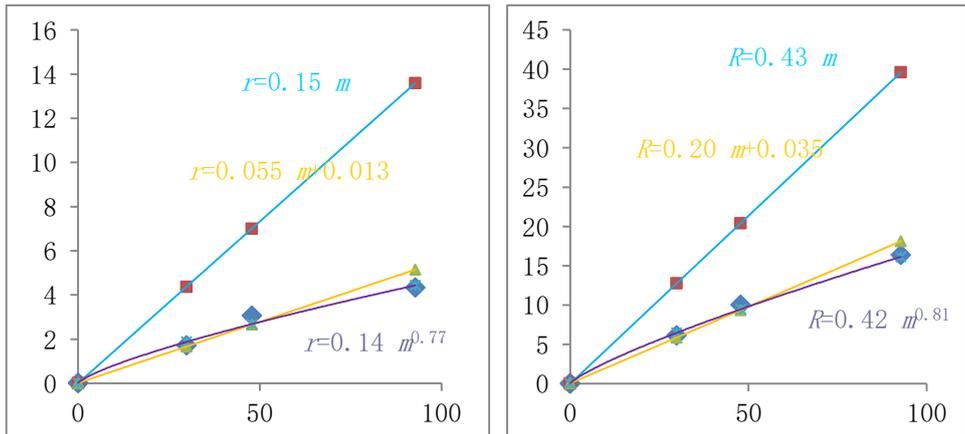


图 10 镉的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 42 钒含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

In	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
统计参数					
参加实验室数目	10	9	10	10	10
有效实验室数目	9	9	10	10	10
总平均值	4.44	0.014	0.078	17.4	12.4
重复性标准差 (S_r)	0.103	0.002	0.006	0.431	0.218
再现性标准差 (S_R)	0.524	0.004	0.013	1.285	0.737
重复性限 (r)	0.289	0.007	0.015	1.208	0.610
再现性限 (R)	1.466	0.010	0.037	3.598	2.063

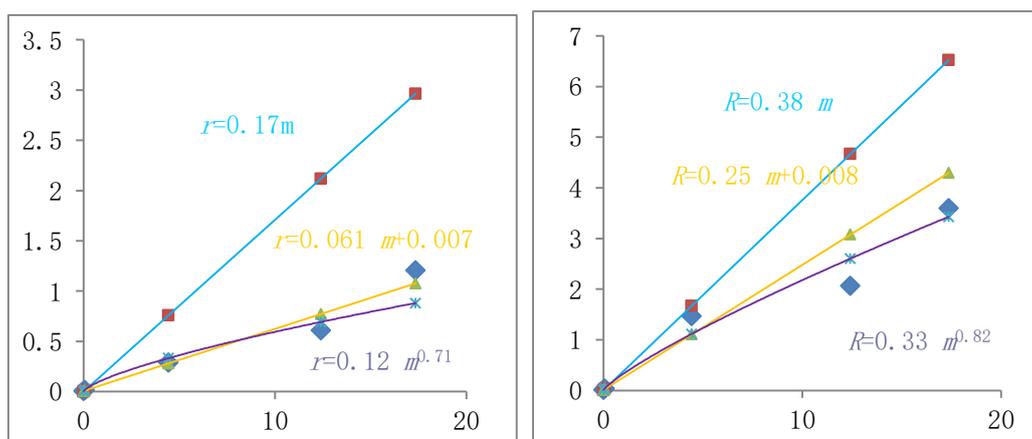


图 11 钒的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 43 铋含量范围及重复性 S_r 和再现性 S_R 的程序拟合方程

Bi	水平 j				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
统计参数					
参加实验室数目	10	10	10	10	10
有效实验室数目	8	10	10	10	10
总平均值	397	5.90	35.1	66.6	18.3
重复性标准差 (S_r)	6.544	0.229	0.694	1.204	0.446
再现性标准差 (S_R)	10.08	0.355	2.110	2.522	0.904
重复性限 (r)	18.32	0.642	1.942	3.372	1.248
再现性限 (R)	28.22	0.995	5.909	7.061	2.530

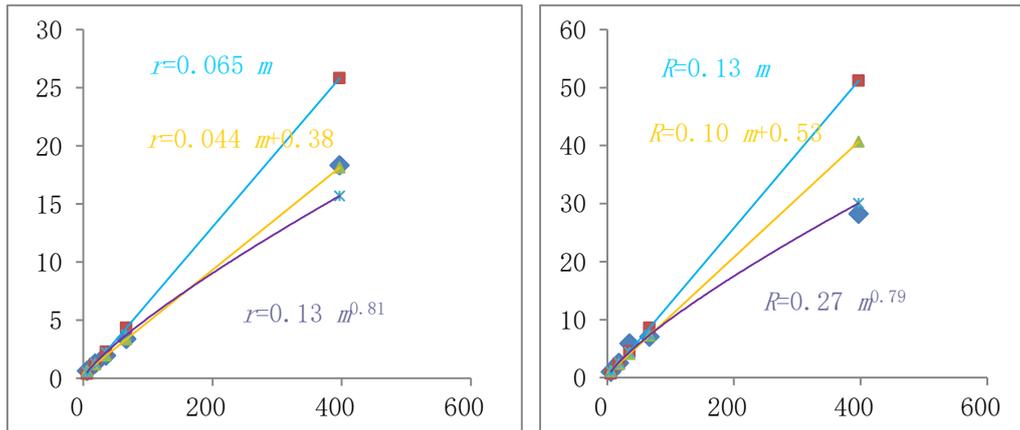


图 12 铋的 r 和 R 与 m 的拟合关系图

表 44 方法精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
砷	5.05~2 075	$r=0.30 m^{0.73}$	$R=1.99+0.096 m$
钼	1.69~302	$r=0.42+0.044 m$	$R=0.32+0.14 m$
银	0.41~179	$r=0.11+0.050 m$	$R=0.20+0.091 m$
镉	0.057~92.8	$r=0.14 m^{0.77}$	$R=0.42 m^{0.81}$
铟	0.014~17.4	$r=0.12 m^{0.71}$	$R=0.33 m^{0.82}$
铋	5.90~397	$r=0.38+0.044 m$	$R=0.53+0.10 m$

3、正确度分析研究

分别采用王水分解(本文件方法)和混合酸分解(第 2 部分方法)对 5 个不同含量范围的硫铁矿进行分析, 对比试验结果见表 45。

表 45 不同方法比对试验结果

单位为微克每克

元素		砷	钼	银	镉	铟	铋
样品1	王水分解	457	2.12	179	92.8	4.44	397
	混合酸分解	—	2.04	179	95.3	5.73	400
样品2	王水分解	2 075	10.7	0.41	0.064	0.014	5.90
	混合酸分解	—	10.8	0.46	0.062	0.018	5.94
样品3	王水分解	5.05	1.69	1.09	0.057	0.078	35.1
	混合酸分解	—	1.70	1.09	0.067	0.11	36.0
样品4	王水分解	552	302	4.80	29.9	17.4	66.6
	混合酸分解	—	303	4.89	30.4	18.5	66.8
样品5	王水分解	451	4.46	10.2	47.8	12.4	18.3
	混合酸分解	—	4.37	10.6	48.9	12.9	18.6

采用本方法测定了硫含量较高的国家一级标准物质 GBW07167、GBW07233、GBW07267、GBW07268，统计分析结果见表 46。

表 46 标准物质分析统计结果

单位为微克每克

元素	砷	钼	银	镉	铟	铋
GBW07167	0.18*	4.4	615	88.4	0.26	4.6
标准值/($\mu\text{g/g}$)	0.17 \pm 0.01*	4	626 \pm 16	90 \pm 5	—	2
GBW07233	4.05	1.43	4.11	0.42	1.55	1.56
标准值/($\mu\text{g/g}$)	4.2 \pm 1.8	1.4 \pm 0.3	3.9 \pm 0.7	0.42 \pm 0.10	1.4 \pm 0.4	1.5 \pm 0.3
GBW07267	13.5	0.58	0.50	0.67	0.025	2.78
标准值/($\mu\text{g/g}$)	14.4	—	0.59 \pm 0.13	0.71 \pm 0.08	—	2.9 \pm 0.5
GBW07268	3.79	0.58	818	18.8	65.9	14.7
标准值/($\mu\text{g/g}$)	3.1	—	846 \pm 40	20.2 \pm 1.0	66.6 \pm 4.8	16.1 \pm 2.4
注1: *单位为%。						
注2: 斜体字为参考值。						

第八节 技术经济论证

在硫化物样品分析中，砷和铋一般采用王水分解，原子荧光光谱检测；银、镉一般采用混合酸（盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸）分解，原子吸收光谱检测；钼、钨和铟则采用混合酸分解，电感耦合等离子体质谱检测；钼还采用极谱检测的分析方法。上述方法多为单元素分析方法，线性范围窄，干扰严重。

本标准考虑了硫铁矿矿石样品特性，采用王水分解方法，能够快速有效的溶解出砷、钼、银、镉、铟和铋，并用 ICP-MS 分析能够同时快速、准确测定各元素的量。本标准技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高了工作效率，降低了使用成本。

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、 国外同类标准水平的对比

目前硫铁矿矿石的标准分析方法有：GB/T 2463-2008《硫铁矿和硫精矿中全铁含量的测定 硫酸铈容量法和重铬酸钾容量法》，GB/T 16575-1996《硫铁矿和硫精矿中铝含量的测定 EDTA 容量法》，GB/T 2468-2008《硫铁矿和硫精矿中锌含量的测定火焰原子吸收光谱法和分光光度法》，GB/T 2467-2008《硫铁矿和硫精矿中铅含量的测定火焰原子吸收光谱法和 EDTA 容量法》，GB/T 2466-2008《硫铁矿和硫精矿中铜含量的测定火焰原子吸收光谱法和分光光度法》等。这些标准仍然以经典的化学分析方法为主体，没有体现近年来分析技术的进步和分析仪器水平的发展，目前没有应用 ICP-MS、ICP-AES 测定硫铁矿中砷、钼、银、镉、铟和铋等元素的国家标准方法或者行业标准方法，该标准的建立弥补了这方面的空白，完善了硫铁矿矿石的分析方法。

与国际、国内同类标准分析方法相比，技术水平相当。

第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写，与 GB/T 2463-2008《硫铁矿和硫精矿中全铁含量的测定 硫酸铈容量法和重铬酸钾容量法》、GB/T 16575-1996《硫铁矿和硫精矿中铝含量的测定 EDTA 容量法》、GB/T 2468-2008《硫铁矿和硫精矿中锌含量的测定火焰原子吸收光谱法和分光光度法》、GB/T 2467-2008《硫铁矿和硫精矿中铅含量的测定火焰原子吸收光谱法和 EDTA 容量法》、GB/T 2466-2008《硫铁矿和硫精矿中铜含量的测定火焰原子吸收光谱法和分光光度法》互为补充，可以并存。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章 标准作为强制性标准和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展硫铁矿及多金属硫化物矿样品中相关成分分析，以加强对本标准的推广应用。

第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章 其他应予说明的事项

无。