

**DZ/T 0279.35-201X**

**区域地球化学样品分析方法 第 35 部分：金量测定  
泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法**

**编 制 说 明**

**(报批稿)**

国家地质实验测试中心  
河北省地质实验测试中心  
北京金索坤技术开发有限公司

2020 年 12 月

## 目录

1	任务来源和编制过程 .....	1
2	标准编制原则和确定标准主要内容的依据 .....	4
3	主要试验分析综述 .....	6
3.1	方法条件优化试验 .....	6
3.2	方法技术参数确认 .....	20
3.3	实验室间协作试验安排 .....	22
3.4	实验室间协作试验数据统计处理 .....	23
4	采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准 水平的对比情况	31
5	与有关的现行法律、法规和标准的关系 .....	34
6	重大分歧意见的处理经过和依据 .....	34
7	标准作为强制性和推荐性标准的建议 .....	34
8	贯彻标准的要求和措施建议 .....	34
9	废止现行有关标准的建议 .....	34
10	其它应予说明的问题 .....	34

# 区域地球化学样品分析方法 第 35 部分：金量测定

## 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法

### 编 制 说 明

#### 1 任务来源和编制过程

##### 1.1 任务来源

制定《区域地球化学样品分析方法 第 35 部分：金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法》是科技基础条件平台项目《标准物质资源共享平台服务与共享》工作任务之一，负责单位为国家地质实验测试中心。任务起止时间为：2017 年 01 月~2018 年 12 月。

列入标准制修订计划的文件名称：《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资源办发〔2019〕49 号；标准计划号 201913013。

##### 1.2 编制过程

按照自然资源标准化管理办法，由国家地质实验测试中心、河北省地质实验测试中心、北京金索坤技术开发有限公司共同组建了工作组，负责该标准的研究起草工作。为了更好的完成标准研制任务，起草组广泛征求相关行业和部门的意见，收集调研了大量国内外资料，确认目前尚无火焰原子荧光光谱仪测试金含量的国家或行业标准，按时启动了泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法测试金含量的标准方法研制工作，工作过程简述如下：

###### 1、起草阶段

1) 2017 年 01 月，成立了标准工作组，召开了第一次会议，确定标准制订方案和研制计划。

2) 2017 年 03 月-05 月，查阅收集国内外地质、有色、冶金、黄金矿山等行业中金元素相关的检测方法 & 检测标准等技术资料。到目前为止，应用火焰原子

荧光光谱法测试金元素，在国内外的黄金矿山，作为企业的内部检测方法，已得到广泛应用，但是还没有国家标准、行业标准发布。于是起草组对泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法测试金元素的方法进行了详细的试验。

3) 2017年06月-2018年04月，开展方法条件优化试验，方法确认研究确定方法技术参数，形成了《区域地球化学样品分析方法 第35部分：金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法》标准草案。

4) 2018年05月，标在北京召开标准技术研讨会，会议上进行了标准草案研讨、实验室间协作实验工作安排与研讨，发放协作实验样品和作业指导书。

5) 2018年06月，回收协作验证数据，并进行数理统计，在验证的基础上形成了本标准征求意见稿和编制说明。

## 2、征求意见阶段

6) 2018年7月-10月，开始征求意见，标准起草组召开了两次会议，讨论处理反馈意见，对本标准和编制说明进行会议审核。针对方法测定范围，包括下限及上限进行了讨论。

7) 2018年11月，在福州召开标准技术研讨会，会议上再次进行了征求意见，针对仪器与设备中给出原子化器类型，仪器精密度、原理描述等方式进行了讨论，项目组依据专家意见，对标准和编制说明等进行了修改。

8) 2018年11月-2019年1月，项目组，依据三次征求意见情况，完善了征求意见汇总处理、形成标准送审稿和编制说明及意见处理汇总表。

## 3、审查阶段

9) 2019年01月23日-24日，参加全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织的标准审查会。与会委员一致同意通过审查，建议修改完善后作为推荐性行业标准报批。

10) 2019年1月-至今 项目组依据标准审查会议纪要和专家意见，对标准进行修改和完善，形成标准报批稿编制说明和意见处理汇总表。

## 1.3 编制单位和主要编制人员情况

编制单位包括：

- 1) 国家地质实验测试中心；
- 2) 河北省地质实验测试中心

- 3) 北京金索坤技术开发有限公司
- 4) 河南省岩石矿物测试中心；
- 5) 国土资源部南昌矿产资源监督检测中心；
- 6) 吉林省有色金属地质勘查局研究所；
- 7) 核工业二三〇研究所；
- 8) 中国冶金地质总局山东局（测试中心）；
- 9) 华北有色地质勘查局燕郊中心实验室；
- 10) 华北地质勘查局承德 514 地质大队（承德华勘五一四地矿测试研究有限公司）。4)-10)主要为协作试验单位。

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	工作单位	对制定标准的具体贡献
1	安子怡	硕士	分析化学	高工	9	国家地质实验测试中心	制定项目设计书和项目实施计划，组织项目实施，指导方法试验、组织方法协作试验，负责数据统计处理，参与编制方法文本。
2	肖凡	本科	岩矿分析	教授级高工	35	河北省地质实验测试中心	方法优化试验研究、指导方法试验、开展方法协作试验。
3	高树林	本科	分析化学	高工	35	北京金索坤技术开发有限公司	仪器条件优化、指导方法试验、组织方法协作试验。
4	许春雪	博士	地球化学	副研	13	国家地质实验测试中心	制定项目设计书和项目实施计划，组织项目实施，指导方法试验、组织方法协作试验，参与数据统计处理和项目研讨。
5	罗志定	本科	应用化学	工程师	35	河北省地质实验测试中心	方法试验和协作试验。
6	李志华	研究生	测试计量技术及仪器	高工	12	北京金索坤技术开发有限公司	数据统计分析，标准文本及编制说明修改定稿。
7	王苏明	本科	分析化学	教高	35	国家地质实验测试中心	指导项目实施、方法优化试验和协作试验，指导标准文本编制。
8	申玉民	本科	岩矿分析	高工	35	河北省地质实验测试中心	指导方法试验、组织方法协作试验、标准文本及编制说明修改定稿。
9	马静	研究生	分析化学	工程师	2	北京金索坤技术开发有限公司	负责方法试验研究，标准文本及编制说明草案编写。
10	王亚平	博士	地球化学	研究员	35	国家地质实验测试中心	制定项目设计书和项目实施计划，组织项目实施，指导方法试验和协作试验。

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	工作单位	对制定标准的具体贡献
11	王焯	研究生	岩矿分析	教授级高工	30	河南省岩石矿物测试中心	试验样品检测
12	王学田	本科	岩矿分析	高工	35	国土资源部南昌矿产资源监督检测中心	试验样品检测
13	刘向东	本科	分析化学	正高级工程师	33	吉林省有色金属地质勘查局研究所	试验样品检测
14	岳启建	本科	化学分析	研究员级高工	30	核工业二二〇研究所	试验样品检测
15	张玉强	本科	岩矿分析	高工	27	中国冶金地质总局山东局(测试中心)	试验样品检测
16	于阗	大专	化学分析	化验工程师	22	华北有色地质勘查局燕郊中心实验室	试验样品检测
17	姚福存	大专	工业分析	高工	35	承德华勘五一四地矿测试研究有限公司	试验样品检测

## 2 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 2.1 标准编制主要原则

本标准按照《标准化工作导则》(GB/T1.1)、《标准编写规则 第四部分：化学分析方法》(GB/T20001.4)要求编写。

本标准方法的制订符合《国土资源标准化管理办法》(国土资发[2009]136号)的要求，既参考国外最新的方法技术，又考虑国内地球化学样品分析实验室能力和实际情况，确保本方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。

标准分析技术成熟可靠，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；提高工作效率降低使用成本，有普遍适用性，易于推广应用。

标准方法的检出限、精密度和正确度等技术参数满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130)的要求。

## 2.2 标准编制意义

随着分析科学的发展,无机分析领域中仪器分析方法渐渐成为大家公认的标准,并且基于光谱分析原理的分析仪器占据着无机金属分析领域中的重要地位。原子荧光是有着扎实理论基础的新型金属元素分析方法,特别是在分析易生成氢化物和蒸汽的痕量汞、砷、硒、锑、铋、锆等元素时,具有其他分析方法不可比拟的优点。

氢化物发生原子荧光光谱仪,是我国推广并拥有完全自主知识产权的分析仪器,占据了原子荧光光谱仪市场的主导地位,目前国外还不掌握此项技术。但因受到原理限制,对不能产生氢化物的元素几乎无法检测。

火焰原子荧光光谱仪,拥有我国完全的自主知识产权,已申请 5 项发明专利。于 2017 年 01 月经过了专家鉴定为国内领先水平,具有首创性。在第十七届北京分析测试学术报告会暨展览会(BCEIA2017)上获得了金奖。

火焰原子荧光光谱仪,突破了氢化物发生法原子荧光光谱仪原理上的限制,拓展了原子荧光仪器的检测元素,对那些氢化物和蒸汽法不易测定的 Cd、Au、Cu、Ag、Zn、Cr、Co、Ni、Pb、Fe、In、Mn、Hg、Te 等元素可实现测定,特别是在测试金元素方面,取得了显著的成果。火焰原子荧光光谱仪采用了最新的双光源单道增强技术、双光源扣背景技术,双曲涡旋气溶胶传输技术,阵列火焰汇聚原子化技术,使得 Au 的仪器检出限达到了 0.02ng/mL,并且线性范围能达到 3 个数量级。

火焰原子荧光光谱仪具有测试速度快、灵敏度高、线性范围宽、谱线干扰少的特点。而且仪器购置成本和使用维护费用,远低于进口能达到同等检测能力的分析仪器。

火焰原子荧光光谱仪测试金元素方面,在东南亚诸多国家及非洲的诸多国家和国内多家单位已应用于样品检测,分析质量满足或优于规范的要求。但是从多家检测单位发现,在测试金元素的前处理方法中存在着差异性,急需有统一的标准方法,并且目前国内尚无火焰原子荧光光谱仪测试金元素的国家标准、行业标准。为了满足更多检测单位的要求,所以迫切的需要建立用火焰原子荧光测试金元素

相关的标准方法，确保检测单位能够出具准确的数据报告。

### 2.3 确定标准主要内容的理论依据

泡沫吸附-硫脲解脱法是比较常用的分离富集方法，它能有效分离对火焰原子荧光光谱法测定产生的干扰元素，同时使金得到高倍数富集。

测定痕量金的分析方法很多，有化学光谱法、原子吸收光谱法（AAS）、分光光度法、电感耦合等离子体光谱法（ICP-OES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、火焰原子荧光光谱法（FAFS）等，目前使用主要还是 AAS、ICP-OES 和 ICP-MS。火焰-AAS 无法解决小于 200ng/mL Au 的测定，而 NAAS 的线性范围较窄（0~40 ng/mL Au），且对低于 2.0 ng/mL Au 的测定，精密度较差；ICP-OES 灵敏度较低，满足不了 X.0ng/g 级以下 Au 的测定，而火焰原子荧光光谱法（FAFS）具有检出限低、稳定性好、测定范围宽、仪器成本低等优点，Au 的检测能力可与 ICP-MS 相媲美，其仪器检出限为 0.02 ng/mL Au，且测定线性范围可达 3 个数量级。

本标准实验研究采用泡沫静态吸附、静态解脱分离富集金，采用火焰原子荧光光谱仪测定区域地球化学样品中的金。

## 3 主要试验分析综述

### 3.1 方法条件优化试验

泡沫吸附硫脲解脱法是比较常用的分离富集方法，它具有一定的分离选择性和较高的浓缩倍数。本实验采用泡沫动态吸附、静态解脱的实验方法。

#### 3.1.1 仪器及工作条件

火焰原子荧光光谱仪。

振荡器：往复型。

燃气：丙烷。

泡沫塑料：聚氨酯型或聚醚型。

仪器测定参数：

A. 灯电流：40mA~80mA；

- B. 负高压：-300V~-420V；
- C. 采样延时：2s~5s；
- D. 积分时间：2s~5s；
- E. 测量方式：单道增强；
- F. 工作方式：浓度直读；
- G. 燃气流量：180mL/min~200mL/min；
- H. 载气流量：5900mL/min~6100mL/min；
- I. 辅气流量：1100mL/min~1300mL/min；
- J. 原子化器高度：10mm~12mm；

### 3.1.2 主要试剂

盐酸、硝酸、三氯化铁和硫脲均为分析纯。

去离子水为 $\geq 15$ 兆欧·厘米。

$\text{Fe}^{3+}$ 溶液（1.00 mg/mL）：称取 485g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加热溶入 1L 水中。

硫脲溶液（ $\rho$ （硫脲）= 1.0 g/L）：分别量取 10 mL 盐酸和 1.0 g 硫脲，定容到 1L 水中，混匀。

硫脲解脱液：1.0 g/L 硫脲 + (1+99) HCl。

燃气调制液（1g/L 硫脲+(1+99)HCl+5 $\mu\text{g}/\text{mL}$  $\text{Fe}^{3+}$ 溶液）：1L 水中定容 1.0 g 硫脲、10mL 盐酸和 0.10mL  $\text{Fe}^{3+}$ 溶液。

金标准储备液[ $\rho$ （Au）=1000.0 mg/L]：准确称取高纯金丝（纯度为 99.99%）1.0000 g 置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 王水，在热水浴加热溶解后，移到 100 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度。

金标准工作液 1（ $\rho$ （Au）=10.0 mg/L）：采用逐级稀释的方法进行配制。

金标准工作液 2（ $\rho$ （Au）=1.00 mg/L）：采用逐级稀释的方法进行配制。

### 3.1.3 实验方法

选择一定量的金标准溶液于 100mL 的容样瓶中，加入 20mL 王水（1+1）、4mL $\text{Fe}^{3+}$ （100mg/mL）溶液，加热至沸 20min，冷却，用水稀释至 100mL，加入泡沫塑料振荡吸附 40min，取出泡沫塑料分别用自来水洗净、再用去离子水洗净自来水，挤干，放入 10 mL 比色管中，加入硫脲解脱液溶液 10 mL，在高于 90℃不沸腾的水浴中解脱 20min，取出泡沫塑料，冷却至室温，上机测试。

标准曲线 1 的绘制（适合样品含量小于 50 ng/g）：吸取金标准工作液 2：0 mL、0.10 mL、0.30 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 500 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$  溶液，用解脱液稀释到刻度，摇匀，按仪器工作参数进行测定，绘制校准曲线。

标准曲线 2 的绘制（适合样品含量大于 50 ng/g）：吸取金标准工作液 1：0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入以下同校准曲线 1 的绘制。

### 3.1.4 实验样品

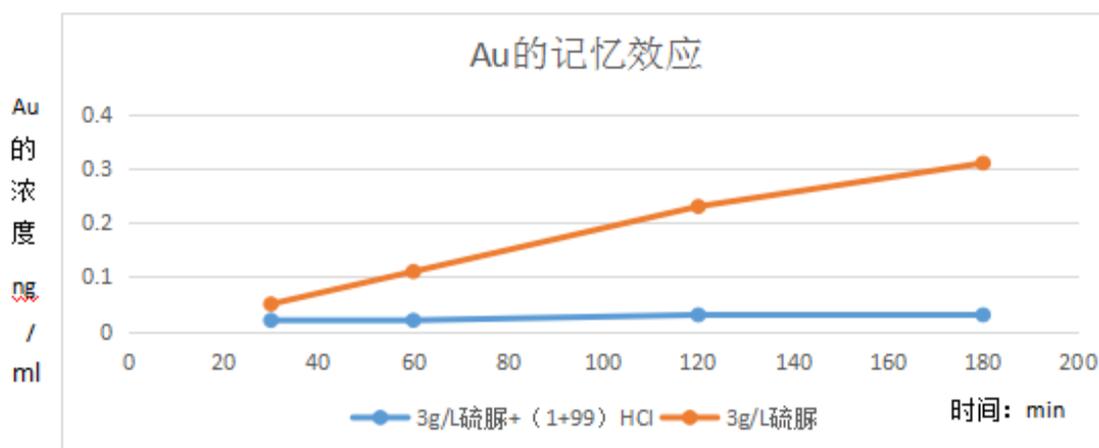
实验采用 7 个国家标准物质 GBW07805b、GAu-9b、GBW07245、GBW07247、GBW07248、GBW(E)070067、GBW07804；同时采用 164 个原生晕样品和 4 个控制样品（GAu2b、GAu8a、GAu10b、GAu9b）与 ICP-MS 进行比对验证。

### 3.1.5 分析步骤

称取 10.0 g 实验样品（精确到 0.1 g）于 30 ~50 mL 的瓷坩埚（瓷舟）中，置于高温炉中升温至 650 ~700  $^{\circ}\text{C}$  后，焙烧 1 h。取出，放置至室温，将焙烧后的样品移至 250 mL 溶样瓶中，加入(1+1)王水 20 mL，摇匀，然后以下同实验方法。

### 3.1.6 仪器测定记忆效应的消除

经实验发现，当采用 100ng/mL Au，测定介质为硫脲溶液时，随着测定时间增加或测定次数的增多（连续测定），仪器记忆效应逐渐增大，但是当测定介质中含有少量盐酸时，其记忆效应明显减小且稳定。选择硫脲溶液 + (1+99)



HCl 作为介质，仪器记忆效应明显改善，见图 1。在测定高含量 Au 后，可采用 (5+95) HCl ~ (1+9) HCl 为清洗液，对仪器的原子化系统进行 2~3 次喷洗，仪器信号值即可恢复至零点状态。

图 1 Au 的记忆效应

### 3.1.7 干扰及其消除

火焰原子荧光法的干扰主要来自于火焰对光源的散射。火焰散射的干扰主要来自于那些未被激发的物质微粒。

#### 1) 干扰情况

在相同介质条件下，对不同元素，按仪器工作条件，分别采用不同浓度的 50 个元素（除稀土分量元素外）进行干扰测定。当测定溶液中不含 Au 时，发现除 1.0mg/mL (Li、K、Na、Cs、Rb)、20 $\mu$ g/mL B、100 $\mu$ g/mL (Zn、Cu、Pb、Te、Bi) 外，高温难原子化元素对纳克级金产生不同程度的正干扰，干扰程度情况见表 1。

表 1 不同元素对测定 Au 荧光强度 (I-AF) 的影响 (Au40ng/mL, I-AF=4400)

元素名称	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	I-AF	元素名称	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	I-AF
Ca	80	4400	P	100	600
Mg	40	1740	B	20	350
Al	80	3830	Ag	100	863
Fe	80	2000	Ba	80	420
K	1000	350	Mo	100	470
Na	1000	350	W	100	670
Li	1000	350	Pt	100	2250
Rb	1000	350	Pd	100	1450
Cs	1000	350	Ir	100	1550
Cr	200	3500	Ru	100	1800
Ni	400	4150	Rh	100	4330
Mn	400	3000	Sc	100	7000
Co	200	2800	Be	50	2120
Cu	100	350	Ta	10	640
Pb	100	350	La	40	1340
Zn	400	350	Sn	10	700
As	100	470	Tl	50	610
Sb	10	400	U	10	530
Bi	80	360	Ce	80	1300
Hg	10	400	V	100	1670

Se	10	1400	Y	40	2000
Ge	10	400	Zr	40	2000
Ga	50	770	Nb	500	8000
In	10	380	Re	1.0	400
Te	100	350	Cd	10	530

## 2) 干扰消除

按实验方法, 对可能产生干扰的 47 个元素 (包括 11 个稀土分量元素) 进行了干扰分离实验。加入的 25 $\mu\text{g}$  (Pt、Pd、Rh、Ir、Ru)、50 $\mu\text{g}$ (Se、Ga、In、U、Re、)、100 $\mu\text{g}$ (Ag、Ta、Sc、Cd、P、Mo、W、V、Zr、Nb、Ce、La、Nd、Tm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Th、)、500 $\mu\text{g}$ (Cu、Pb、Ba、Be)、2.0mg(Co、Ni、Cr、Al、Mn、Ca、Mg、Al)和 400mgFe, 经泡沫塑料分离富集后, 对 2.5ngAu 均不产生干扰。用 ICP-MS 测定检测液中干扰元素的残留量, 见表 2。

在样品的焙烧过程中, 可去除大量的 As、Sb、Hg、Se、Ge、Ga、In、Re; 在王水溶矿时, Ta、Nb、Zr、Sc、W、Mo 和硅酸盐只能部分溶出。从表 2 中可以看出, 采用泡沫塑料分离富集法, 干扰消除的较为彻底, 其中只有 TI 被定量回收, Fe 回收小于 50 $\mu\text{g}$ , 其它各元素残留最大值 $\leq 1.01\mu\text{g}$ , 已不影响 Au 测定。由于 TI 在地壳分布含量较低, 其干扰可以不予考虑。Fe 的干扰有点特别, 实验研究发现, 当测定溶液中  $\text{Fe}^{3+}$ 浓度高于 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (50 $\mu\text{g}$ ) 时, 其干扰信号值不再增加, 为一恒定值, 相当于 Au 的浓度为 0.25ng/mL, 将干扰 0.Xng/g 以下 Au 测定, 见图 2。从图 2 中可以看出, 只需在较准系列中加入 5 $\mu\text{g}/\text{mLFe}^{3+}$ 溶液, 测定时即可对 Fe 干扰加以扣除。

元素名称	加入量( $\mu\text{g}$ )	残余量( $\mu\text{g}$ )	元素名称	加入量( $\mu\text{g}$ )	残余量( $\mu\text{g}$ )
Ca	2000	1.01	Cd	50	0.0014
Mg	2000	0.2	Pt	25	0.0104
Al	2000	0.4	Pd	25	0.0325
Be	50	0.15	Ir	25	0.0311
Fe*	400000	49	Ru	25	0.0048
Cr	2000	0.075	Rh	25	0.0004
Ni	2000	0.0045	Sc	100	0.0005
Mn	2000	0.0075	Nb	100	0.0005
Co	2000	ND	Ta	100	0.0005
Cu	500	ND	Zr	100	0.0006
Pb	500	ND	Y	100	ND

P	100	ND	La	100	ND
Ba	500	ND	Ce	100	ND
Ag	100	0.0125	Nd	100	ND
Mo	100	0.0025	Sm	100	0.0006
W	100	ND	Gd	100	ND
Tl	50	50	Tb	100	ND
U	100	ND	Dy	100	ND
V	500	0.0055	Ho	100	ND
Re	50	0.455	Er	100	ND
Se	50	ND	Tm	100	ND
In	50	0.0101	Yb	100	ND
Ga	50	0.0003	Lu	100	ND
Th	50	0.005	Ge	50	ND
Sn	100	0.003			

表 2 分离富集后测定液中的元素残留量

注：ND 为未检出，Fe\*十次实验测定结果的最大值，其它元素为两次实验测定结果的平均值。

### 3.1.8 溶样温度与时间的选择

称取微量金标准样品 10.0g 于 30mL 瓷坩埚(或瓷舟)中,在马弗炉中 650℃~700℃ 焙烧 1h, 取出倒入 250mL 溶矿瓶中, 以下按实验方法步骤进行。

实验结果见表 3, 从表 3 看出, 溶样温度在 100℃ 和 110℃, 无明显差别, 溶样时间不要少于 1h。

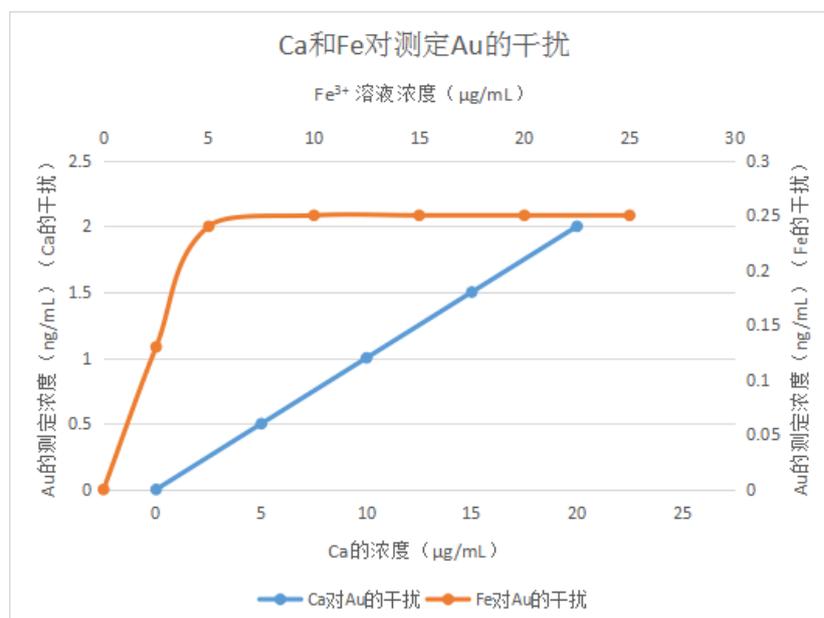


表 3 不同溶样温度与溶样时间测试结果

时间/ (min)	标准样品 编号	参考值/ (ng/g)	高压锅(110°C)/ (ng/g)	沸水浴(100°C)/ (ng/g)
30	GAu-9b	1.5±0.1	1.54	1.45
			1.46	1.49
	GAu-11b	10.5±0.5	9.45	9.32
			9.29	9.32
	GAu-13a	51±1	44.20	41.70
			43.80	44.50
60	GAu-9b	1.5±0.1	1.53	1.56
			1.49	1.46
	GAu-11b	10.5±0.5	9.91	9.87
			10.03	9.84
	GAu-13a	51±1	49.68	50.78
			51.00	48.10

### 3.1.9 泡沫塑料的选择

在选择泡沫塑料时，除要保证 Au 的吸附率满足要求外，还要考虑其空白对 Au 的影响。由于泡沫塑料中有的可能含有大量的 Ca（泡沫塑料生产时可能添加 CaO 作为助剂）、Mg、Al 等杂质，这些杂质按通常的洗涤方法或在吸附 Au 时都不能将其完全去除，且硫脲解脱时溶出的杂质量又不一致，忽高忽低，导致无法控制测定结果，特别是对低含量 Au（0.Xng/g 级以下）测定影响较大，因此，在泡沫塑料使用前应该进行其空白实验，检测空白值。空白液可采用相关分析方法进行干扰元素检查，或者直接进行 FAAS 测定。在测定 Au 含量小于 0.3ng/g 的样品时，要引起足够重视，空白液中主要干扰元素的总浓度不能大于 2.5μg/mL，或者 FAAS 测定值要小于 0.25ng/gAu，以此作为选择泡沫塑料的依据，本文选择空白值≤0.25 ng/gAu 的泡沫塑料进行实验。

### 3.1.10 泡沫塑料吸附率的验证

按试验方法对金的吸附效率进行了实验研究。实验发现，直接采用 Au 标准溶液在（1+9）的王水中进行吸附实验，Au 的吸附回收率严重偏低，如表 4 所示。可能有低价金形成。而将标准溶液用（1+1）王水中加热氧化后再用水稀释到（1+9）的王水浓度，用泡沫塑料振荡吸附，吸附率就很好，如表 5 所示。说明泡沫塑料是吸附三价态的金。而对低价态的金吸附不完全。由实验结果可知，泡沫塑料对金的吸附率均在 95%以上，可以用于微量金的吸附。

表 4 Au 标准溶液在 (1+9) 的王水中对金的吸附率

溶液浓度/(ng/mL)	测试值	回收率/(%)
10	7.59	75.9
10	8.28	82.8
10	8.54	85.4

表 5 标准溶液用 (1+1) 王水中加热氧化后再用水稀释到 (1+9) 的王水浓度对金的吸附率

溶液浓度/(ng/mL)	测试值	回收率/(%)
1	0.99	99.0
5	4.88	97.6
10	9.85	98.5
1	1.01	101.0
5	4.88	97.6
10	9.87	98.7
1	1.02	102.0
5	4.98	99.6
10	9.91	99.1

### 3.1.11 泡沫尺寸大小对金样品吸附的影响

为了探究不同泡沫尺寸对金吸附的影响,用尺寸分别为 10\*10\*40mm、20\*20\*40 mm 的同种类型泡沫吸附标准样品,测试结果如表 6 所示。

实验结论:泡沫尺寸为 10\*10\*40mm,适用于含量低于 50 ng/g 的样品;泡沫尺寸为 20\*20\*40 mm,适用于含量高于 20ng/g 的样品。

表 6 不同尺寸的泡沫塑料对金标准样品的测定结果

样品编号	标准值/ (ng/g)	泡沫尺寸 1/ (40*10*10) mm	泡沫尺寸 2/ (30*18*10) mm
GAu-9b	1.5±0.1	1.40	--
		1.43	--
		1.53	--
GBW07245	11.4±0.7	10.81	11.50
		10.88	11.43
		11.13	11.45
GAu-12a	20.8±1	19.90	21.53
		19.51	21.28
		19.53	21.13
GAu-13a	51±1	47.30	49.31
		46.44	49.63
		46.21	49.56

		92.60	97.21
GAu-14a	101±3	90.70	96.89
		92.89	97.84

### 3.1.12 王水浓度对泡沫吸附金的影响

在测试微量金的过程中，微量金的吸附是非常重要的一个环节，本仪器主要配合使用泡沫吸附、硫脲解脱的方法。而在振荡吸附过程中一些变量可能直接对吸附产生影响，因此，我们分别对不同的变量做了探究。

用同型号并且相同体积的泡沫，用相同体积、不同浓度大小的王水，做加标回收实验。在 250mL 的溶矿瓶中，各加入 1mL 100.00ng/mL 金标准溶液，再依次加入 1+1 王水 10mL、20mL、30mL、40mL、60mL 于热水浴上加热 30min，取下冷却，分别用水稀释至 100mL，使王水浓度分别为 5%、10%、15%、20%、30%，加入泡沫，在振荡器上振荡吸附 40min，取出泡沫并分别用自来水和蒸馏水洗净，将其置于盛有 10mL 1%盐酸-0.1%硫脲的 10mL 比色管中，沸水浴中解脱 20min，取出泡沫冷却待测。测试结果如表 7 所示。

按实验方法进行加标回收实验，当王水浓度（体积比）在 5%~20%时泡沫吸附率均在 97%以上，当王水浓度大于 20%时，容易破坏泡沫的结构，使泡沫吸附金的性能变差。本实验选择王水浓度度控制在 5%~20%之间。

表 7 不同王水浓度对泡沫吸附金的影响

王水浓度	加入标准浓度/(ng/mL)	测试值/(ng/mL)	吸附率/(%)
5%	10	9.78	99.8
		10.17	
10%	10	10.27	103.0
		10.33	
15%	10	10.62	105.9
		10.56	
20%	10	9.85	97.8
		9.70	
30%	10	8.29	83.1
		8.33	

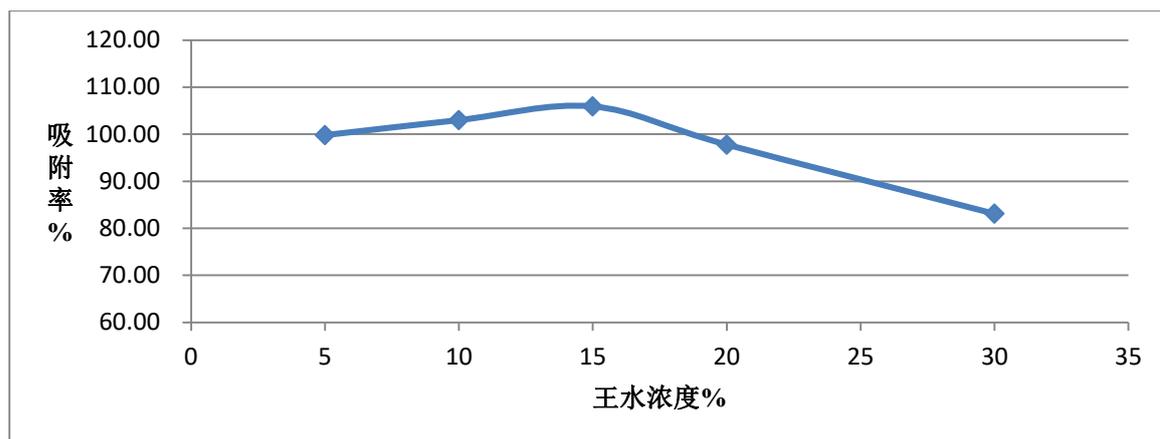


图 3 不同王水浓度对泡沫吸附金的影响

### 3.1.13 振荡频率的选择

振荡频率作为泡沫吸附金的可调变量, 振幅相同频率不同极有可能对吸附率产生影响, 因此我们固定其他条件不变, 通过比较不同振荡频率下的测试结果, 判断振荡频率对泡沫吸附金是否有影响。

按实验方法, 选定振幅为 20mm, 选择不同的振荡频率进行实验。从表 8 实验数据可知, 振幅相同时振荡频率为 140 次/分时, 测试值明显偏低; 频率为 180 次/分测试值与标准值接近, 当频率继续提高, 测试值变化并不大, 并且通过实验过程观察, 当频率为 180 次/分时振荡器左右振荡一次, 瓶中的溶液也恰好左右摇晃一次, 因此振荡吸附的频率不能低于 180 次/分。

表 8 振幅为 20mm 不同振荡频率的测试结果

频率/(次/分) 标准值/(ng/mL)	140	180	220	260
5	3.19	4.99	5.04	5.07
	4.15	5.16	4.94	4.92
20	15.40	19.41	19.60	18.99
	15.70	19.83	19.86	20.04
50	38.60	48.90	49.10	49.50
	38.90	48.30	47.30	46.90

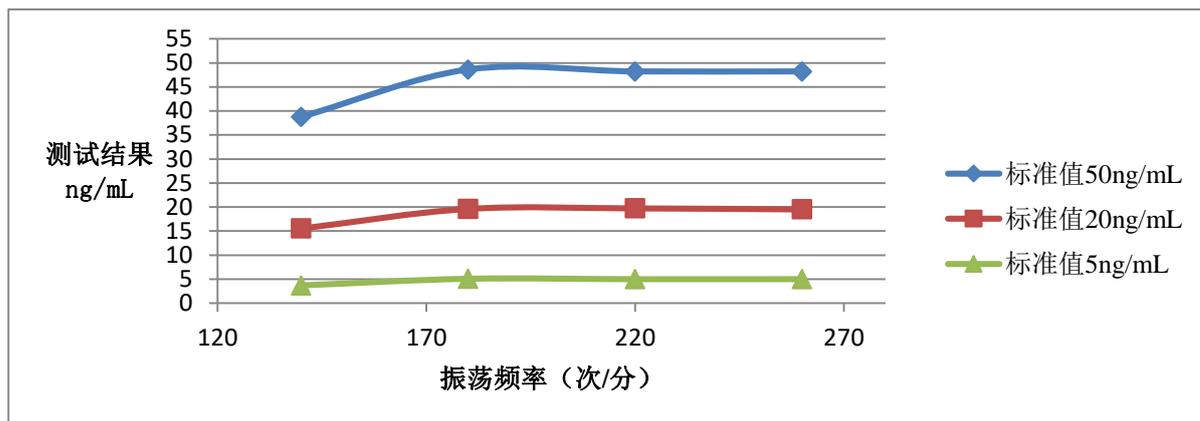


图 4 振幅为 20mm 不同振荡频率的测试结果

### 3.1.14 振荡时间的选择

除了振荡频率的选择外，我们对振荡时间与泡沫吸附的关系也做了探究。在选定振幅、振荡频率条件下，对震荡时间进行选择。数据如表 9 所示。

根据表 9 实验数据，振荡时间小于 30min 吸附率偏低，大于 30min 吸附率均在 96%以上，本实验选择振荡时间不小于 40min。

表 9 不同振荡时间泡沫对金吸附的测试结果

标准值/(ng/mL) \ 时间/(min)	10	20	30	60	90
5	4.26	4.58	5.22	5.05	5.02
	3.99	4.59	4.83	4.89	5.04
20	15.09	17.58	19.97	20.04	19.86
	16.17	18.03	19.31	20.48	20.10

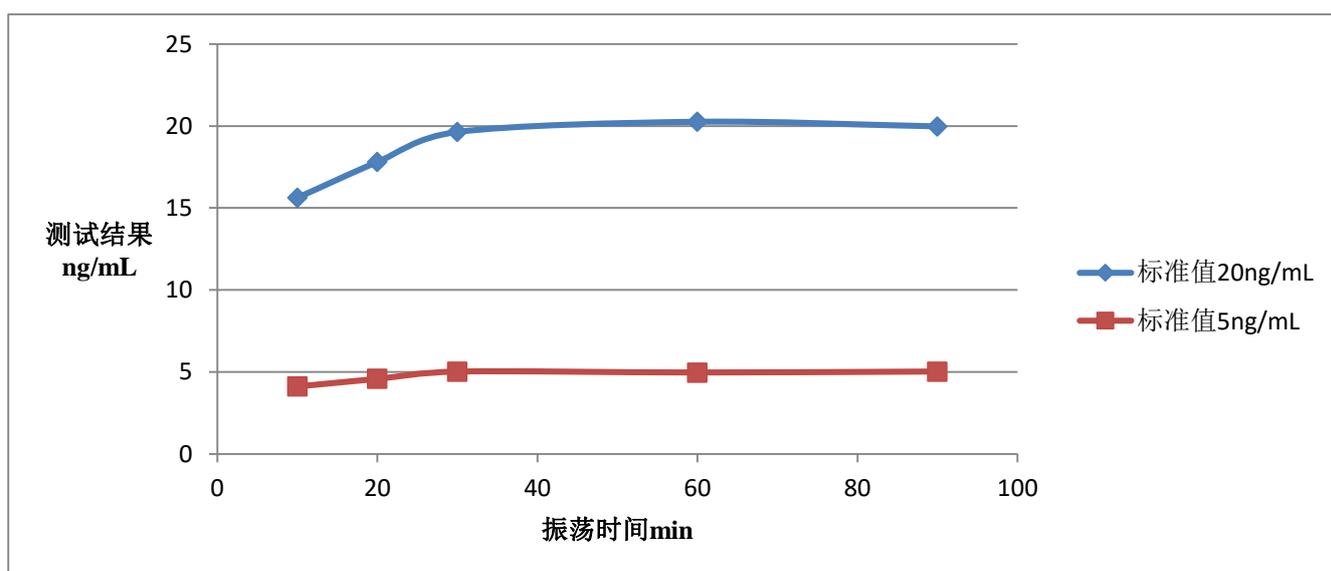


图 5 不同振荡时间泡沫对金吸附的测试结果

### 3.1.15 解脱条件的选择

#### 3.1.15.1 不同硫脲浓度对金解脱率的影响

解脱液硫脲浓度的选择是金解脱完全的重要因素，硫脲浓度太小，不能将金完全解脱，硫脲浓度太大，在测定时易堵塞喷雾器，从而影响分析结果的准确性。

按实验方法，加入 1000ng 金，选择三种不同硫脲浓度(0.5g/L、1.0g/L、10.0g/L)解脱液（1%盐酸配制）进行实验。

表 10-1 不同硫脲浓度解脱 ng 级金的解脱率

硫脲浓度 g/L	泡沫吸附金的量/(ng)	Au 标准溶液测试值/(ng)	解脱率/(%)
0.5	1000	1003.06	100.306
1.0	1000	996.09	99.609
10.0	1000	997.74	99.774

按实验方法，做标准样品 GAu-20a ( $31.9 \pm 0.5 \mu\text{g/g}$ ) 解脱率实验，选择三种不同硫脲浓度（1g/L、3g/L、5g/L）解脱液进行实验。

表 10-2 不同硫脲浓度解脱  $\mu\text{g}$  级金的解脱率

硫脲浓度 g/L	一次解脱 $\mu\text{g/g}$	二次解脱 $\mu\text{g/g}$	解脱率%
0.5	31.895	0.030	99.91
	30.950	0.030	99.90
1.0	30.840	0.015	99.95
	31.495	0.035	99.89
10.0	29.610	0.010	99.97
	31.080	0.015	99.95

由表 10-1 中数据可知，解脱液硫脲浓度在 0.5g/L~10.0g/L 之间，ng 级金解脱率均在 99%以上；由表 10-2 中数据可知，解脱液硫脲浓度在 0.5g/L~10.0g/L 之间， $\mu\text{g}$  级金解脱率均在 99%以上。

#### 3.1.15.2 不同硫脲浓度对长期测试稳定性的影响

为了进一步探究解脱液硫脲浓度对测试结果稳定性的影响，用解脱液和 1%硫脲分别配制 10.00ng/mL 金，连续测试 1h 的稳定性，测试结果如图 4 所示。

从图 6 中可明显看出，经过 1h 连续测试，1.0g/L 硫脲具有很好的稳定性，而 1%硫脲浓度随测试时间的延长，测试数据在逐步降低，并且不稳定。造成不稳定的原因是，硫脲浓度过大时，极易造成喷雾器的堵塞，使样品提升量和雾化率不稳，导致荧光强度越来越低，影响测试结果的准确性。考虑到所选硫脲浓度既能将金解脱完全，同时又具有较好的测试稳定性。因此选择 1g/L 的硫脲介质较合适。

本实验选择 0.1%的硫脲（1.0g/L）-1%盐酸浓度为解脱液。

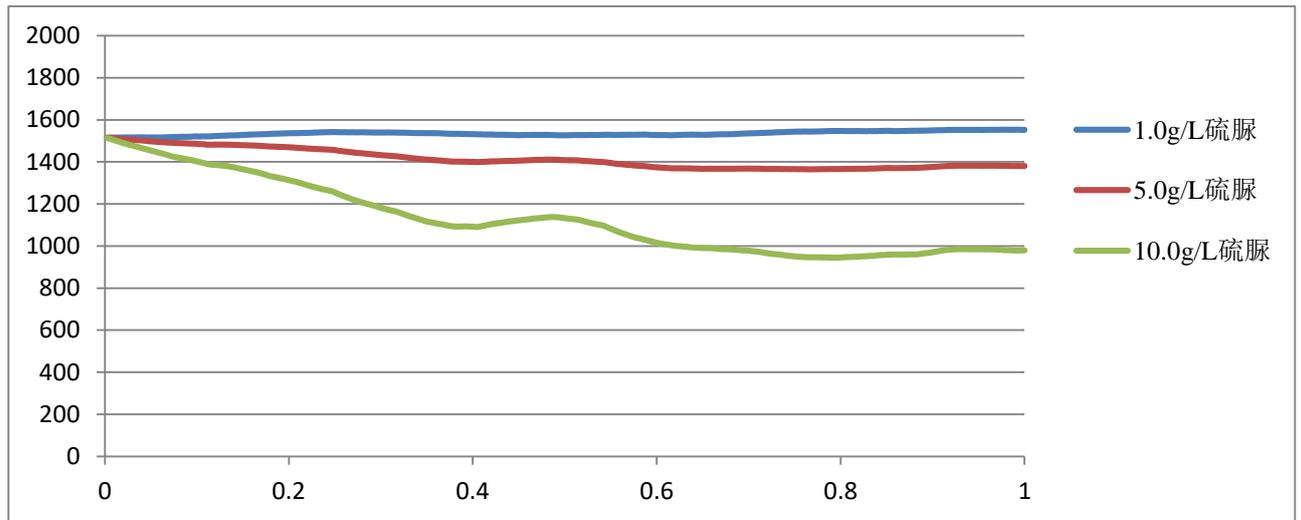


图 6 不同浓度硫脲对测定稳定性的影响

### 3.1.15.3 解脱温度与解脱时间的选择

将吸附 100.0ng 金的泡沫，用解脱液进行解脱，对比在不同温度和不同时间对金的解脱率。实验数据如表 11 所示。

实验表明，温度对硫脲解脱金的影响较大，在温度低于 70℃时不能使金解脱完全，温度在 70℃~80℃时，保温时间小于 20min 略有偏低。温度在 90℃~100℃时，解脱时间大于 10min 可使金全部解脱。本实验选择解脱温度是 90℃，时间大于 10min。既能解脱完全又不能使沸水蒸汽水滴溅入到解脱管中干扰金的测试。

表 11 解脱时间及解脱温度对金解脱率的影响

温度/ (°C)	时间/ (min)	10		20		30		40	
		测试值/ (ng/mL)	解脱率/ (%)	测试值/ (ng/mL)	解脱率/ (%)	测试值/ (ng/mL)	解脱率/ (%)	测试值/ (ng/mL)	解脱率/ (%)
60		7.90	79.0	8.79	87.9	8.90	89.0	8.46	84.6
		8.04	80.4	8.84	88.4	8.90	89.0	8.95	89.5
70		8.93	89.3	9.41	94.1	10.0	100.0	10.06	100.6
		8.80	88.0	9.81	98.1	9.94	99.4	9.90	99.0
80		9.12	91.2	10.07	100.7	9.56	95.6	10.06	100.6
		9.52	95.2	9.40	94.0	9.77	97.7	9.60	96.0
90		10.01	100.1	10.06	100.6	9.91	99.1	9.85	98.5
		10.08	100.8	10.18	101.8	10.14	101.4	10.03	100.3
100		9.91	99.1	9.79	97.9	10.07	100.7	9.88	98.8
		10.01	100.1	9.99	99.9	10.14	101.4	10.01	100.1

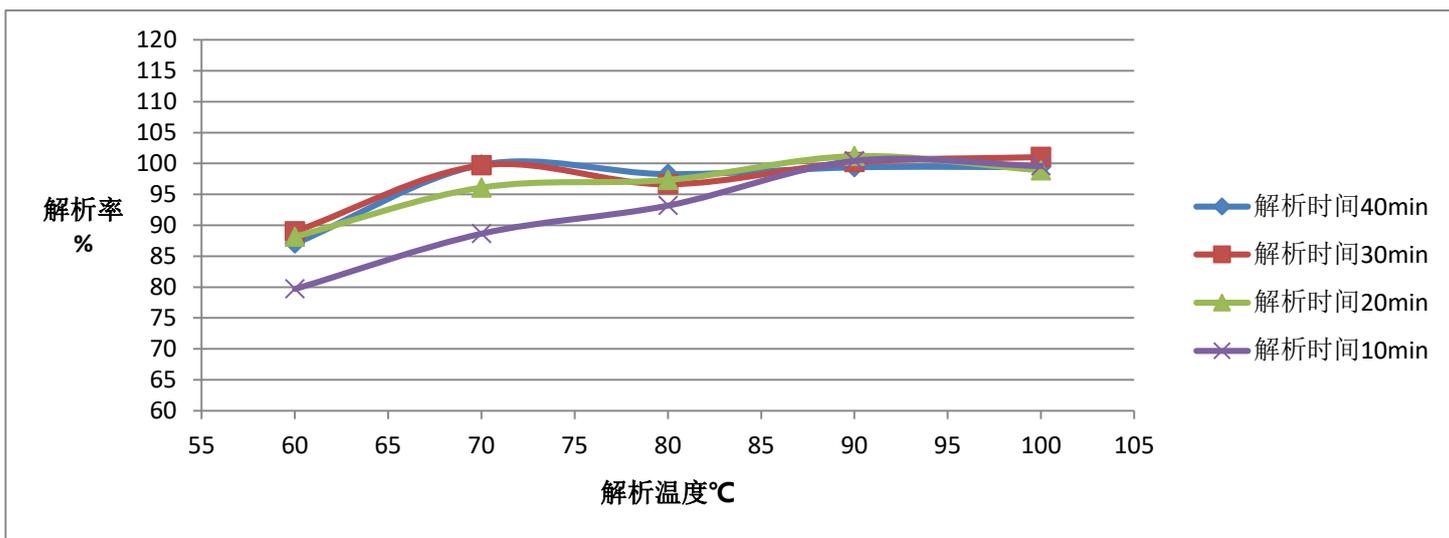


图 7 解脱时间及解脱温度对金解脱率的影响

### 3.1.15.4 解脱过程中的泡沫挤压条件的选择

在解脱泡沫过程中，对泡沫需不需要挤压，不同的挤压程度会不会影响测试结果等问题。因此，我们就泡沫不挤压与挤压的次数，对结果产生影响做了验证。

将吸附 30ng 金的泡沫，用解脱液进行解脱，在 90 度水浴解脱 30min。在解脱过程中做挤压与不挤压实验，测试所得实验数据如表 12 所示。

通过实验结果证明，不挤压或者不同的挤压次数对测试结果基本没有影响。

表 12 解脱过程中泡沫挤压和不挤压的测试结果

挤压次数	Au 测试值/(ng)					平均值/(ng)
0	29.7	28.8	28.9	29.2	29.0	29.1
1	30.5	28.7	28.0	29.0	29.5	29.1
2	29.2	27.4	28.5	29.0	27.9	28.4
3	29.6	28.0	29.1	28.5	28.7	29.0
4	28.6	29.5	27.8	30.0	28.3	28.8

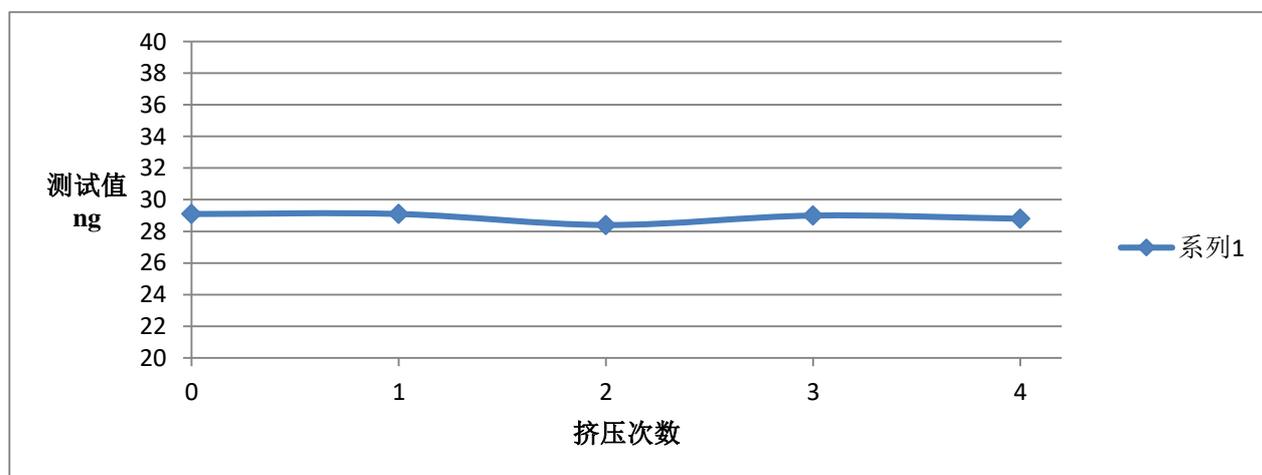


图 8 解脱过程中泡沫挤压和不挤压的影响

### 3.2 方法技术参数确认

#### 3.2.1 方法检出限

按分析步骤，分别做 15 个空白，测试样品空白的荧光强度及浓度，标准曲线数据如表 13 所示。根据浓度计算其标准偏差  $S_0$ ，根据标准偏差  $S_0$  的 3 倍，计算方法检出限  $DL=0.075\text{ng/mL}$ 。方法检出限计算数据如表 13 所示。

表 13-1 标准曲线表

标准浓度/(ng/mL)	荧光强度	
	测试值	平均值
0.00	236.7	237.4
	238.0	
1.00	319.9	321.4
	322.9	
5.00	671.1	669.4
	667.7	
10.00	1109.5	1111.5
	1113.5	
15.00	1543.6	1548.9
	1554.2	
20.00	1981.3	1985.7
	1990.0	

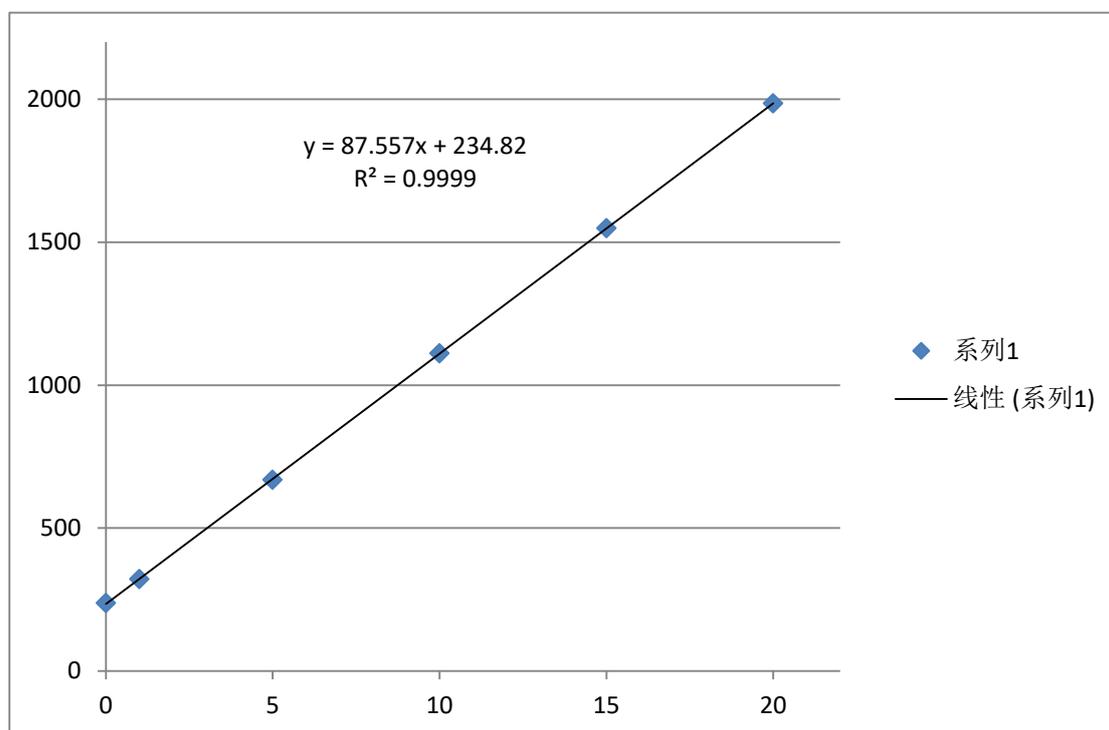


表 13-2 方法检出限计算表

试样编号	浓度测试值	标准偏差 $S_0$	检出限 DL/(ng/mL)
1	1.03		
2	0.98		
3	1.01		
4	1.01		
5	0.99		
6	0.97		
7	0.98		
8	1.00	$S_0=0.025$	$DL=3S_0=0.075\text{ng/mL}$
9	1.05		
10	1.00		
11	0.97		
12	1.00		
13	1.04		
14	1.00		
15	0.97		

### 3.2.2 精密度和正确度

按照本实验制定的测试步骤，对痕量金标准物质 GBW07805b、G Au-9b、GBW07245、GBW07247、GBW07248、GBW(E)070067、GBW07804 重复测定 5 次，结果如表 14 所示。

表 14-1 方法精密度与正确度

标准物质编号	$\omega(\text{Au})/(\text{ng/g})$			相对误差 (RE) /%	标准偏差	精 密 度 (RSD%) /%
	测定值	平均值	推荐值			
GBW07805b	0.74					
	1.01					
	0.80	0.89	0.87±0.07	2.25	0.135	15.22
	1.05					
	0.84					
G Au-9b	1.46					
	1.54					
	1.50	1.53	1.5±0.1	2.00	0.050	3.25
	1.59					
	1.55					
GBW07245	10.96					
	10.76					
	10.72	10.80	11.4±0.7	-5.30	0.096	0.89
	10.74					
	10.80					
GBW07247	51.34	51.00	50±2	2.00	0.743	1.46

	51.80					
	50.11					
	51.43					
	50.31					
	100.66					
	100.83					
GBW07248	100.26	100.74	100±3	0.74	0.464	0.46
	100.48					
	101.48					

表 14-2 方法精密度与正确度

标准物质编号	$\omega(\text{Au})/(\mu\text{g/g})$			相对误差 (RE) /%	标准偏差	精 密 度 (RSD%) /%
	测定值	平均值	推荐值			
	0.675					
	0.70					
GBW(E)070067	0.675	0.69	0.64±0.03	7.81	0.014	1.98
	0.70					
	0.70					
	2.68					
	2.45					
GBW07804	2.63	2.59	2.5±0.2	3.60	0.095	3.69
	2.53					
	2.65					

### 3.3 实验室间协作试验安排

#### 3.3.1 实验室间协作实验样品的选择

所选精密度协作试验样品要保证均匀，为节约成本，项目没有单独制备协作试验样品，而是从已发布或待发布的标准物质中选取；考虑方法的检出限及测定范围，选择不同含量水平的试验样品 7 件。方法精密度协作试验的样品由地球物理地球化学勘查研究所统一选择和准备。

本方法选择的试样样品分别为痕量金标准物质 FAu1~FAu7。

表 15 试验样品推荐值

样号	标准物质编号
FAu1	G Au-9b
FAu2	GBW07245
FAu3	GBW07247
FAu4	GBW07248
FAu5	GBW(E)070067
FAu6	GBW07804
FAu7	GBW07805b

### 3.3.2 方法精密度、正确度协作试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T6379.4《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》（GB/T 6379.4）的要求，邀请了 10 家实验室依据提供的标准分析方法草案，对上述标准物质分别进行 5 次独立测定。样品全部以密码的形式分发到参加精密度协作试验的实验室。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限和再现性限。

## 3.4 实验室间协作试验数据统计处理

### 3.4.1 方法精密度协作试验数据统计分析

7 个水平的痕量金标准物质，以密码的形式由 10 家实验室分别进行 5~10 次独立测定，金元素精密度试验数据统计分析结果如表 16~表 19 所示。

表 16 金元素精密度协作试验数据汇总

实验室 编号	Au7	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)07 0067	GBW07804
1	0.87±0.07	1.5±0.1	11.4±0.7	50±2	100±3	0.64±0.03	2.5±0.2
	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	μg/g	μg/g
	1.02	1.43	10.90	49.40	99.70	0.67	2.47
	1.00	1.59	11.30	49.30	97.90	0.65	2.45
	0.87	1.44	11.20	49.20	99.20	0.67	2.40
	0.86	1.55	11.60	50.00	96.90	0.62	2.33
	1.00	1.52	11.30	51.20	102.00	0.65	2.32
	0.93						
	0.95						
	2	0.72	1.52	10.10	50.40	98.80	0.65
0.62		1.47	11.00	49.20	96.20	0.62	2.12
0.97		1.53	11.20	47.50	100.00	0.68	2.37
0.82		1.57	10.90	52.00	107.00	0.64	2.36
1.16		1.54	10.70	50.10	105.00	0.63	2.21
0.90							
0.78							
0.92							
0.82							

实验室 编号	Au7	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)07 0067	GBW07804
	0.87±0.07 ng/g	1.5±0.1 ng/g	11.4±0.7 ng/g	50±2 ng/g	100±3 ng/g	0.64±0.03 μg/g	2.5±0.2 μg/g
3	0.74	1.39	10.59	47.56	95.22	0.61	2.69
	1.01	1.48	10.96	48.11	98.99	0.65	2.63
	0.80	1.58	11.76	50.80	105.22	0.69	2.21
	1.05	1.62	11.25	51.14	101.48	0.67	2.46
	0.84	1.53	12.21	52.36	104.32	0.61	2.58
	1.11	1.41	11.89	51.43	103.33	0.64	2.90
	0.83	1.60	12.33	52.11	102.65	0.70	2.45
	0.83	1.55	10.06	49.28	99.45	0.65	2.47
4	0.76	1.50	10.31	49.60	97.93	0.71	2.56
	0.91	1.36	9.67	49.78	98.77	0.72	2.51
	0.72	1.49	9.48	50.13	97.28	0.70	2.69
	0.85	1.73	9.91	49.71	97.45	0.67	2.49
	0.66	1.40	10.40	47.30	95.80	0.64	2.61
5	0.67	1.43	11.20	48.90	98.00	0.65	2.64
	0.68	1.43	11.20	48.90	98.00	0.65	2.66
	0.72	1.48	11.30	49.60	99.00	0.68	2.68
	0.75	1.48	11.30	49.60	99.00	0.68	2.77
	0.96	2.08	9.79	54.50	111.00	0.74	2.52
6	0.98	1.55	10.80	51.10	117	0.70	2.23
	1.13	1.44	11.30	53.40	93.80	0.70	3.45
	0.89	1.40	11.30	58	95.20	0.56	2.42
	0.87	1.70	10.90	50.80	102.00	0.42	2.31
	1.20	1.76	10.20	58.1	97.80	0.65	2.46
	0.80		6.94	54.30	102.00	0.48	0.75

实验室 编号	Au7	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)07 0067	GBW07804
	0.87±0.07 ng/g	1.5±0.1 ng/g	11.4±0.7 ng/g	50±2 ng/g	100±3 ng/g	0.64±0.03 µg/g	2.5±0.2 µg/g
7	1.14	1.47	10.84	46.04	89.00	0.63	2.28
	1.62	1.72	11.17	46.57	90.93	0.57	2.36
	0.92	1.41	11.08	47.71	91.36	0.60	2.31
	1.21	1.37	10.89	46.51	91.12	0.57	2.30
	0.98	1.42	10.75	47.02	86.85	0.53	2.29
8		1.39	10.50	49.40	98.70	0.61	2.41
		1.75	10.70	50.30	95.90	0.59	2.37
		1.76	10.80	50.40	98.90	0.60	2.34
		1.45	10.60	49.30	98.70	0.65	2.45
		1.45	11.30	49.90	95.00	0.74	2.41
		2.51	12	53.8	73.7	0.40	1.56
		2.77	7.99	58.1	81.1	0.49	1.42
9	0.97	1.10	13.80	47.80	97.40	0.68	2.50
	0.84	1.84	8.28	44.80	91.80	0.57	2.20
	1.08	1.50	11.00	47.60	96.80	0.63	2.16
	0.79	1.41	10.60	48.50	95.60	0.64	2.74
	0.79	1.35	10.10	49.50	97.80	0.59	2.08
		1.41	12.30	50.30	99.80	0.60	2.52
		1.43	10.80	49.80	102.00	0.68	2.62
		1.60	11.80	51.50	104.00	0.63	2.44
		1.52	11.50	49.50	97.90	0.65	2.58
		1.41	12.00	51.90	106.00	0.64	2.46
10	0.81	1.47	9.31	51.16	116.00	0.57	2.60
	1.13	1.77	11.04	48.37	115.00	0.52	2.62
	0.84	1.37	12.44	52.17	109.00	0.63	2.66
	0.70	1.78	9.43	51.27	107.00	0.60	2.32
	0.75	1.60	11.47	51.21	102.00	0.64	2.37
			10.15	39.27	114.00	0.75	

表 17 金元素分析结果单元平均值

实验室 编号	水平						
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)070067	GBW07804
	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	μg/g	μg/g
1	0.95	1.506	11.26	49.82	99.14	0.65	2.39
2	0.86	1.526	10.78	49.84	101.40	0.64	2.26
3	0.91	1.516	11.57	50.50	101.60	0.65	2.50
4	0.81	1.526	9.89	49.70	98.18	0.69	2.54
5	0.70	1.444	11.08	48.86	97.96	0.66	2.67
6	0.98	1.655	10.18	52.82	100.30	0.65	2.39
7	1.06	1.478	10.95	46.77	89.85	0.58	2.31
8		1.56	10.56	50.52	94.72	0.64	2.40
9	0.89	1.457	11.22	49.12	98.91	0.63	2.47
10	0.85	1.598	10.64	50.84	110.50	0.59	2.51

表 18 金元素分析结果单元内离散度(标准偏差)

实验室 编号	水平						
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)070067	GBW07804
	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	μg/g	μg/g
1	0.064	0.069	0.251	0.832	1.940	0.020	0.068
2	0.156	0.036	0.421	1.653	4.474	0.023	0.106
3	0.143	0.092	0.653	1.905	3.467	0.036	0.171
4	0.075	0.134	0.325	0.307	0.917	0.029	0.088
5	0.038	0.035	0.383	0.940	1.307	0.019	0.061
6	0.144	0.251	1.531	1.760	6.241	0.066	0.117
7	0.135	0.140	0.174	0.630	1.922	0.037	0.031
8		0.180	1.246	1.670	6.872	0.061	0.042
9	0.127	0.188	1.466	2.072	4.177	0.036	0.187
10	0.168	0.181	1.230	1.440	5.468	0.047	0.157

通过曼德尔统计 (h、k) 检验统计:

h 统计量结果如下表所示:

表 19 h 统计表

样品编号	FAu7	FAu1	FAu2	FAu3	FAu4	FAu5	FAu6
1	0.549	-0.254	0.820	-0.016	-0.056	0.416	-0.441
2	-0.317	0.056	-0.110	-0.004	0.373	0.169	-1.563
3	0.207	-0.104	1.421	0.423	0.411	0.411	0.455
4	-0.726	0.056	-1.843	-0.094	-0.239	1.589	0.798
5	-1.855	-1.216	0.471	-0.635	-0.280	0.663	1.855
6	0.822	2.056	-1.282	1.916	0.164	0.431	-0.490
7	1.653	-0.689	0.211	-1.981	-1.818	-1.808	-1.151
8		0.583	-0.545	0.432	-0.895	-0.017	-0.424

9	0.040	-1.014	0.739	-0.467	-0.099	-0.233	0.178
10	-0.419	1.172	-0.382	0.638	2.100	-1.468	0.550
1%临界值	2.13	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18
5%临界值	1.78	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80

依据以上数据绘制图表如下：

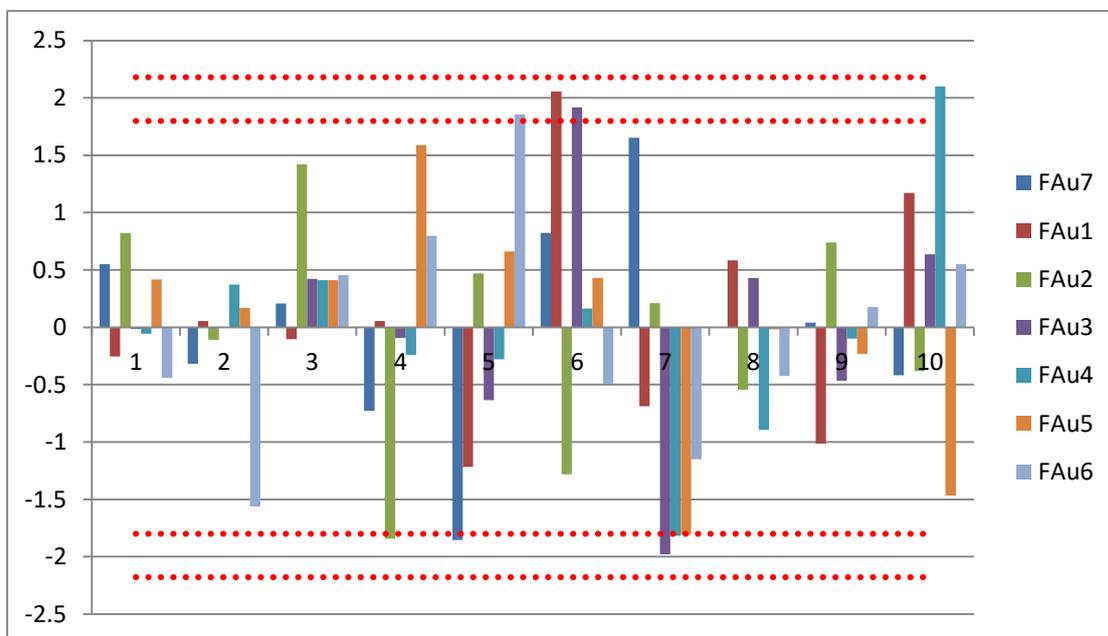


图 9 h 统计图

通过曼德尔统计（k）检验统计：

k 统计量结果如下：

表 20 k 统计表

作样品编号	FAu7	FAu1	FAu2	FAu3	FAu4	FAu5	FAu6
1	0.517	0.472	0.272	0.578	0.463	0.504	0.590
2	1.253	0.248	0.456	1.150	1.068	0.566	0.921
3	1.147	0.623	0.708	1.325	0.827	0.893	1.487
4	0.604	0.909	0.352	0.214	0.219	0.717	0.765
5	0.304	0.238	0.416	0.653	0.312	0.460	0.526
6	1.156	1.706	1.660	1.224	1.490	1.624	1.014
7	1.088	0.950	0.189	0.438	0.459	0.920	0.270
8		1.220	1.350	1.161	1.640	1.510	0.366
9	1.025	1.278	1.590	1.441	0.997	0.886	1.626
10	1.349	1.229	1.333	1.001	1.305	1.163	1.360
1%临界值	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
5%临界值	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35

依据以上数据绘制图表如下：

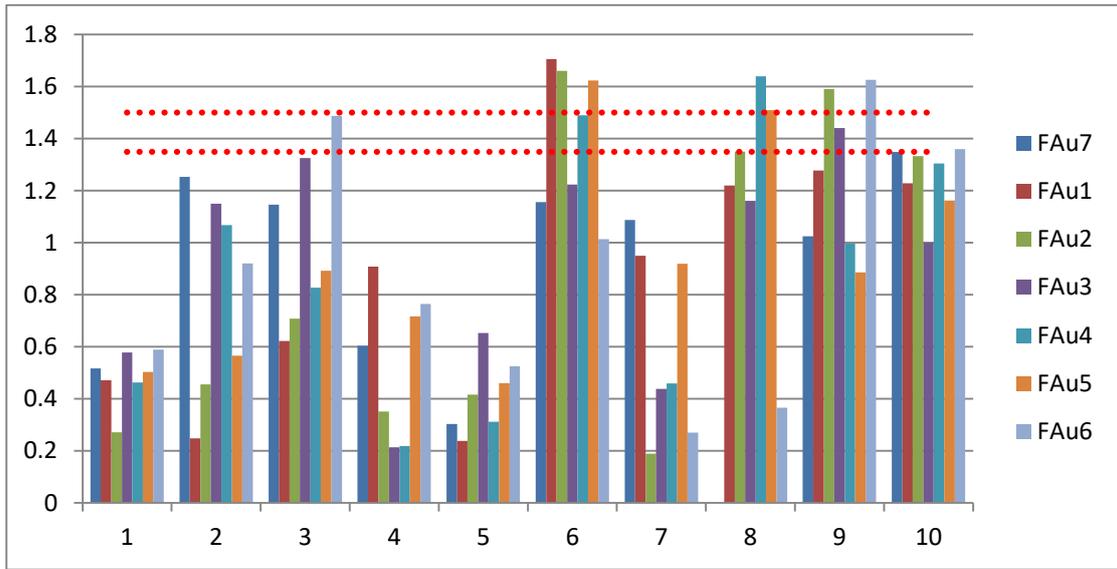


图 10 k 统计图

经 Grubbs、Cochron、检验剔除离群值。

进行重复性标准差、再现性标准差计算，统计结果如表 21 所示。

表 21 金元素分析精密度相关参数计算结果

实验室 编号	水平						
	GBW07805b	G Au-9b	GBW07245	GBW07247	GBW07248	GBW(E)070067	GBW07804
标准值	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	μg/g	μg/g
	0.87±0.07	1.5±0.1	11.4±0.7	50±2	100±3	0.64±0.03	2.5±0.2
$s_{ij}^2$	0.016	0.023	1.056	2.380	18.593	1.541	15.582
$s_{Lj}^2$	0.006	0.000	0.096	1.756	23.095	0.676	10.659
$s_{Rj}^2$	0.023	0.024	1.153	4.136	41.688	2.217	26.241
$m_j$	0.890	1.513	10.837	49.846	99.434	0.639	2.447
$s_r$	0.127	0.153	1.028	1.543	4.312	0.039	0.125
$s_R$	0.150	0.154	1.074	2.034	6.457	0.047	0.162
$r$	0.359	0.433	2.907	4.363	12.196	0.111	0.353
$R$	0.424	0.436	3.037	5.752	18.262	0.133	0.458

其中：

Grubbs 检验：
$$G_p = (x_{(p)} - \bar{x})/s \quad G_1 = (\bar{x} - x_{(1)}) / s$$

Cochran 检验：
$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

曼德尔统计 h 统计量：
$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i}{\sqrt{\frac{1}{p_i - 1} \sum_{i=1}^{p_i} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2}}$$

曼德尔统计 k 统计量:

$$k_{ij} = \frac{s_{ij}\sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum s_{ij}^2}}$$

总平均值 m 的计算

对于水平 j, 总平均值的估计为

$$\hat{m}_j = \bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}\bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

重复性方差:

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

实验室间方差:

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 + s_{rj}^2}{\bar{n}_{ij}}$$

其中:  $s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij}(\bar{y}_{ij} + \bar{\bar{y}}_{ij})^2$

$$= \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij}(\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{\bar{y}}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

再现性方差:

$$S_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

### 3.4.2 方法重复性限与再现性限

根据表 24 中水平 m 与  $S_r$ 、 $S_R$  的相关性, 通过加权回归, 建立重复性限 r 和再现性限 R 与水平 m 的数学关系, 结果如图 9、图 10 所示, 函数关系式如表 22 所示。

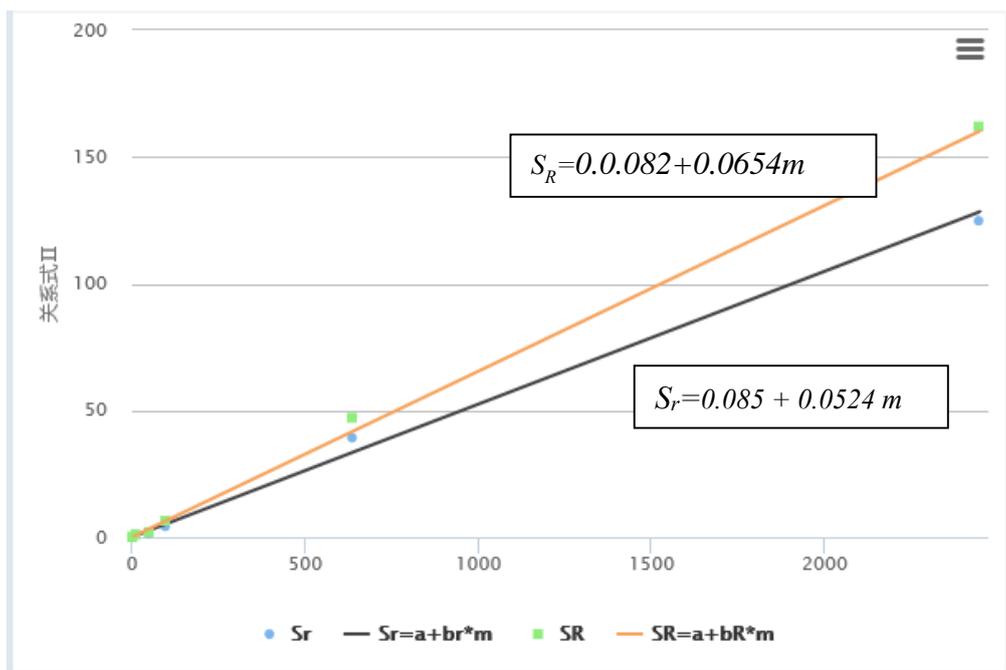


图9 金精密度与 m 的函数关系

表 22 测定金量的精密度

元素	水平范围 m	重复性标准偏差 $r$	再现性标准偏差 $R$
Au	0.87 ng/g~2500 ng/g	$r = 0.24+0.147m$	$R = 0.23+0.183m$
	0.00087 $\mu$ g/g~2.5 $\mu$ g/g	$r = 0.0003+0.147m$	$R = 0.0003+0.183m$

### 3.4.3 方法正确度评估

按照 GB/T6379.4 《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》, 试验与精密度协作试验同时进行, 在确定方法正确度估计中考虑了标准物质的推荐值, 统计各水平测量总平均值与标准物质推荐值的偏倚是否显著, 统计结果如表 23 所示。

表 23 测定金量正确度统计分析

统计参数	GBW07805b ng/g	G Au-9b ng/g	GBW07245 ng/g	GBW07247 ng/g	GBW07248 ng/g	GBW(E)070067 $\mu$ g/g	GBW07804 $\mu$ g/g
标准值	0.87 $\pm$ 0.07 ng/g	1.5 $\pm$ 0.1 ng/g	11.4 $\pm$ 0.7 ng/g	50 $\pm$ 2 ng/g	100 $\pm$ 3 ng/g	0.64 $\pm$ 0.03 $\mu$ g/g	2.5 $\pm$ 0.2 $\mu$ g/g
$\gamma$	1.182	1.006	1.045	1.318	1.497	1.199	1.298
A	0.642	0.65	0.648	0.637	0.633	0.641	0.638
A* $S_R$	0.096	0.1	0.695	1.296	4.09	0.030	0.103

$\delta$	0.02	0.022	-0.563	-0.154	-0.566	-0.001	-0.053
$\delta-A*S_R$	-0.076	-0.078	-1.258	-1.451	-4.656	-0.032	-0.156
$\delta+A*S_R$	0.116	0.123	0.132	1.142	3.524	0.029	0.051

其中：
$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$$

$s_r$ —重复性限， $s_R$ —再现性限， $\gamma = s_R / s_r$ ， $\delta$ —测量方法的偏倚，

$\delta - A s_R$ ， $\delta + A s_R$ ，置信区间， $\Delta \lg C(\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s$

通过对上述金元素精密度协作试验数据正确度统计分析，测量方法在试验的浓度范围内不存在显著的偏倚。

#### 4 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况

目前，尚未检索到国际标准和国外先进标准。

本标准建立在使用具有我国知识产权的拥有我国自主知识产权的火焰原子荧光光谱仪的基础上，方法简便，快速实用，适用于大批量样品的金的分析测定，优于至少等同于国内同类标准分析方法。我国生产的火焰原子荧光光谱仪，已申请 5 项发明专利。于 2017 年 01 月经过了专家鉴定为国内领先水平，具有首创性。

本标准研制过程中，系统研究了火焰原子荧光光谱仪测定金的干扰及干扰消除方法，仪器测定参数、泡塑及其解脱条件的选择，提出了 FAFS 法测定痕量金的最佳路径。采用 FAFS 法与 ICP-MS 法对 164 个地球化学样品和 16 个控制样品中痕量金进行同时测定，并对测定结果进行数理统计分析，两组数据的 F 检验值（1.29）和相关系数（ $\gamma = 0.9986$ ）符合性较好，无显著性差异，详见表 24。使用国家标准物质进行测定，分析质量满足 DZ/T 0130 的要求。

表 24 ICP-MS 与 FAFS 数据统计表 (ng/g)

编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS
30622	2.88	2.55	30664	1.51	1.34	30753	0.42	0.58	30893	0.19	0.27	23284	0.23	0.33
30623	1.78	1.55	30665	7.30	6.15	30754	0.51	0.63	30894	0.40	0.37	23285	0.28	0.32
30624	2.20	1.96	30666	1.82	1.66	30755	0.56	0.68	30895	0.32	0.35	23286	0.67	0.68
30625	2.90	2.56	30667	1.17	1.01	30756	0.21	0.31	30896	0.74	0.64	23288	0.36	0.49
30626	6.83	5.81	30668	1.69	1.61	30757	0.21	0.44	30897	0.86	0.72	23289	0.42	0.51
30627	23.19	19.5	30669	1.41	1.43	30758	0.13	0.28	30898	0.65	0.55	GAu8a	0.46	0.42
GAu2b	0.85	0.61	30670	2.56	2.57	30761	0.18	0.30	GAu10b	4.93	5.30	23291	0.47	0.49
GAu8a	0.47	0.40	30722	1.99	1.87	30762	0.25	0.38	30901	0.78	0.83	23292	27.91	25.1
30630	2.27	2.00	30723	1.89	1.80	30763	0.13	0.18	30902	0.50	0.56	23293	1.25	1.23
30631	25.22	20.0	30724	1.97	1.97	30764	0.45	0.41	30903	1.25	1.06	23294	0.37	0.50
30632	20.52	16.6	30725	1.51	1.60	30765	0.33	0.34	30904	0.90	0.85	23295	0.45	0.57
30633	2.64	2.22	30726	1.63	1.59	30766	0.29	0.38	30905	0.80	0.83	23296	0.29	0.26
30634	1.90	1.78	30727	1.16	1.23	30767	0.17	0.19	30907	0.84	0.71	23297	0.60	0.58
30635	2.57	2.23	30728	1.39	1.39	30768	0.53	0.53	30908	0.96	0.95	23298	0.83	0.86
30636	11.10	9.32	GAu2b	0.73	0.61	30769	0.20	0.25	30911	1.22	1.08	23299	0.39	0.50
30637	9.15	7.66	GAu8a	0.42	0.41	30770	0.13	0.30	30912	0.85	0.82	GAu9b	1.52	1.56
GAu9b	1.43	1.27	30731	2.35	2.18	30872	0.39	0.49	30913	0.99	0.92	23301	48.49	43.0
30641	3.85	3.24	30732	1.37	1.45	30874	0.18	0.26	30914	0.95	1.02	23302	1.52	1.56
30642	2.48	2.23	30733	1.66	1.74	30875	0.42	0.42	30915	0.90	0.86	23303	1.07	1.05
30643	2.09	1.90	30734	1.54	1.56	30876	0.15	0.30	GAu9b	1.64	1.28	23304	1.16	1.18

编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS	编号	MS	FAFS
30644	8.93	7.51	30735	1.32	1.46	30877	0.10	0.19	30917	1.15	1.03	23305	1.11	1.07
30645	1.82	1.71	30736	1.22	1.21	30878	0.11	0.22	30918	1.14	1.03	23306	5.46	4.95
30646	1.98	1.71	30737	1.49	1.47	GAu2b	0.79	0.62	30919	1.27	1.21	23307	5.05	4.80
30647	1.40	1.26	30738	1.60	1.58	GAu8a	0.44	0.42	30920	1.55	0.60	23308	0.92	0.90
GAu10b	5.04	4.32	GAu9b	1.68	1.51	30881	0.38	0.45	23272	1.33	1.31	23309	1.02	1.04
30650	46.65	37.7	30741	1.68	1.61	30882	0.21	0.23	23273	0.67	0.90	GAu10b	4.96	4.70
30651	303.18	248.0	30742	0.26	0.52	30883	0.22	0.21	23274	0.58	0.70	23311	1.98	1.91
30652	10.81	9.14	30743	0.31	0.41	30884	0.24	0.33	23275	0.43	0.54	23312	1.02	1.03
30653	2.02	1.79	30744	1.31	1.21	30885	0.16	0.20	23276	0.79	0.89	23313	1.43	1.51
30654	1.95	1.72	30745	0.46	0.46	30886	0.18	0.22	23277	0.69	0.81	23314	4.71	4.40
30655	1.60	1.47	30746	0.28	0.36	30887	0.23	0.27	23278	0.33	0.33	23315	1.66	1.56
30656	3.96	3.52	30747	0.21	0.37	30888	0.11	0.18	23279	0.46	0.56	23316	1.60	1.54
30657	1.88	1.69	30748	1.38	1.27	30916	0.97	0.89	GAu2b	0.79	0.89	23318	1286.69	1053.6
30661	1.54	1.45	GAu10b	5.13	4.54	GAu9b	1.49	1.19	23281	0.69	0.76	23319	839.88	743.6
30662	2.08	1.95	30751	0.22	0.31	30891	0.22	0.26	23282	0.49	0.53	23320	2143.00	1897.6
30663	1.38	1.35	30752	0.64	0.80	30892	0.19	0.29	23283	0.44	0.47	23321	2067.86	1971.1
两组数据统计情况:				F 检验: F=1.29				相关系数: $\gamma=0.9986$						
Comparison of two types of data				F test: F=1.29				Correlation coefficient $\gamma=0.9986$						

## **5 与有关的现行法律、法规和标准的关系**

本标准符合现行法律、法规的要求，与相关现行标准没有冲突和矛盾。

## **6 重大分歧意见的处理经过和依据**

在本部分制定和征求专家意见过程中，未发生重大分歧意见。

## **7 标准作为强制性和推荐性标准的建议**

建议本部分作为推荐性标准。

## **8 贯彻标准的要求和措施建议**

标准发布后，建议将本部分作为地球化学调查样品配套分析方法之一，结合实验室仪器设备配置情况选择使用。在技术能力确认中作为其他分析方法的补充和比对手段。方法检出限可能因为仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

## **9 废止现行有关标准的建议**

无。

## **10 其它应予说明的问题**

无。