

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/TXXXXX—XXXX

石墨矿化学分析方法

第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、 铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融 -电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of graphite ore- Part 2:Determination of
K,Na,Si,Al,Ca,Mg,Fe,Ti,Mn and P-Lithium metaborate fusion -Inductively coupled
plasma atomic emission spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

(本草案完成时间：2022年8月3日)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前 言	II
引 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	2
8.1 空白试验	2
8.2 验证试验	2
8.3 平行试验	2
8.4 试样分解	2
8.5 校准溶液系列的配制	3
8.6 样品测定	3
9 试验数据处理	4
10 精密度	4
11 正确度	4
12 质量保证和质量控制	4
附 录 A （资料性） 单元素标准储备溶液的配制	6
附 录 B （资料性） 仪器参考工作条件	7
附 录 C （资料性） 实验室间准确度协作试验数据统计结果	8
参 考 文 献	15

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件为DZ/T XXXXX的第2部分。DZ/T XXXXX已经发布了以下部分：

第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法；

第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法；

第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 高温微波消解-电感耦合等离子体质谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心、河北省地质实验测试中心。

本文件主要起草人：赵良成、郭秀平、安子怡、王敬功、刘庆学、程文翠、胡艳巧、陈庆芝、王昕、庞雪敏。

引 言

除碳以外的元素(杂质)对石墨制品的性能有较大影响,应用时需了解杂质元素含量。石墨的化学性质稳定,常温常压难以分解石墨矿样品。现阶段测定石墨矿中杂质元素采用灼烧逐项检测灰分中元素的方法。为了准确测定石墨矿中的杂质元素,本文件采用偏硼酸锂熔融石墨矿样品,超声波振荡提取,ICP-AES测定石墨矿中钾、钠,同时联测硅、铝、钙、镁、铁、钛、磷和锰等8种元素。本方法灵敏度高、线性范围宽、谱线干扰少,可以较大的提高石墨矿成分的检测效率,在石墨矿元素分析测定方面将得到广泛应用。DZ/T XXXXX-XXXX拟由14个部分构成。

——第1部分:硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立石墨矿中硅、铝等8种元素的含量,用碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等8种元素含量的相关规则。

——第2部分:钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立石墨矿中硅、铝等10种元素的含量,用偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等10种元素含量的相关规则。

——第3部分:铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 高温微波消解-电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立石墨矿中铜、铅等6种元素的含量,用高温微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铜、铅等6种元素含量的相关规则。

——第4部分:钪、钇、镧、铈等十六个稀土元素量的测定 高温微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。目的在于确立石墨矿中钪、钇等16种元素的含量,用高温微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钪、钇等16种元素含量的相关规则。

——第5部分:砷量的测定 高温高压微波消解-预还原氢化物发生原子荧光光谱法(AFS)。目的在于确立石墨矿中砷量的含量,用高温高压微波消解-预还原氢化物发生原子荧光光谱法测定砷量的相关规则。

——第6部分:铋量的测定 高温微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法。目的在于确立石墨矿中铋量的含量,用高温微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定铋量的相关规则。

——第7部分:锆量的测定 高温微波消解-磷酸浸提氢化物发生 原子荧光光谱法。目的在于确立石墨矿中锆量的含量,用高温微波消解-磷酸浸提氢化物发生原子荧光光谱法测定锆量的相关规则。

——第8部分:硒量的测定 高温微波消解-盐酸浸提氢化物发生 原子荧光光谱法。目的在于确立石墨矿中硒量的含量,用高温微波消解-盐酸浸提氢化物发生原子荧光光谱法测定锆量的相关规则。

——第9部分:氟量的测定 离子选择电极。目的在于确立石墨矿中氟量的含量,用氢氧化钠熔融-氟离子选择电极法测定氟量的相关规则。

——第10部分:氧化钙等多种元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立石墨矿中氧化钙等多种元素的含量,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化钙等多种元素含量的相关规则。

——第11部分:铝、钙、铁、钾等多种元素的测定 X射线荧光光谱法。目的在于确立石墨矿中铝、钙、铁、钾等多种元素的含量,用X射线荧光光谱法测定铝、钙、铁、钾等多种元素相关规则。

——第12部分:氯量的测定 X射线荧光光谱法。目的在于确立石墨矿中氯量的含量,用X射线荧光光谱法测定氯量的相关规则。

——第13部分:银、硼和锡测定 发射光谱法。目的在于确立石墨矿中银、硼和锡量的含量,用发射光谱法测定银、硼和锡量的相关规则。

——第14部分:全碳、有机碳量测定 高频燃烧-红外碳硫仪法。目的在于确立石墨矿中全碳、有机碳量的含量,用高频燃烧-红外碳硫仪法测定全碳、有机碳量的相关规则。

石墨矿化学分析方法

第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件

1 范围

本文件规定了偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定石墨矿中钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷的含量。

本文件适用于电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定石墨矿中钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷10个成分含量。

方法检出限及测定范围见表1。

表1 方法检出限及测定范围

单位:%		
分析元素	方法检出限	测定范围
K	0.058	0.19~3
Na	0.037	0.12~3
Si	0.042	0.14~30
Al	0.013	0.042~12
Ca	0.0082	0.027~10
Mg	0.0047	0.016~10
Fe	0.014	0.045~12
Ti	0.034	0.11~5
Mn	0.0044	0.015~5
P	0.015	0.051~5

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法。

GB/T 6379.4 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定。

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经无水偏硼酸锂熔剂熔融分解，用盐酸溶液通过超声波振荡溶解熔盐。样品溶液经雾化

由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子被激发发出特征光谱，在一定浓度范围内，样品溶液中待测元素的浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度来计算样品中的待测成分的量。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 5.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。
- 5.2 无水偏硼酸锂，分子式 LiBO_2 ，纯度：99.99%，CAS：13453-69-5。
- 5.3 盐酸 $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/mL}$ 。
- 5.4 盐酸溶液(1+1)：水(5.1)和盐酸(5.4) 1:1 混合。
- 5.5 盐酸溶液(5+95)：水(5.1)和盐酸(5.4) 95:5 混合。
- 5.6 偏硼酸锂溶液 ρ (偏硼酸锂)=8 g/L：称取 8.0000 g 无水偏硼酸锂(5.2)置于 200 mL 烧杯中，加入盐酸溶液(5.5)溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，盐酸溶液(5.5)稀释至刻度，摇匀。
- 5.7 单元素标准储备溶液：具体配制参见附录 A，也可使用市售有证单元素标准溶液。
- 5.8 单元素标准中间液 ($\rho=100\ \mu\text{g/mL}$)：分别移取 25.00 mL 的标准储备液(5.7)于 250 mL 的容量瓶中，盐酸溶液(5.5)稀释至刻度，摇匀，储存于聚乙烯或聚丙烯瓶中，密封保存。
- 5.9 氩气：纯度不低于 99.996%。

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，附高盐雾化器。
- 6.2 超声波清洗器，温度为室温。
- 6.3 高温马弗炉：最高温度 1000℃；控温精度： $\pm 10^\circ\text{C}$ 。
- 6.4 精密鼓风干燥箱：最高温度 300℃。
- 6.5 铂坩埚：25 mL。
- 6.6 聚四氟乙烯烧杯：250 mL。
- 6.7 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.8 试验所用仪器设备经过检定或校准合格，并在有效期内。

7 样品

- 7.1 按照 GB/T14505 的相关规定，样品粒径应小于 74 μm 。
- 7.2 样品应在 105 $\pm 5^\circ\text{C}$ 预干燥 2 h~3 h，置于干燥器中，冷却至室温。
- 7.3 称取 0.25 g 样品，精确至 0.1 mg，此为试验用样品。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行不少于双份空白试验，空白试验应与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品进行验证试验，验证试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤，用和样品基体相似、含量相近的国家标准物质作为验证试验用样品。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 试样分解

将样品（7.3）置于事先铺有1 g偏硼酸锂（5.2）的铂坩埚中，用细塑料棒或铂丝将试样与偏硼酸锂混匀，再覆盖1 g偏硼酸锂（5.2），放入马弗炉（6.3）中，从室温升至950 ℃共2 h~3 h，熔融过程中摇动1次~2次。熔融完全后，取出，冷却后放入聚四氟乙烯烧杯（6.6）中，在烧杯中加入盐酸溶液（5.5）150 mL，烧杯放入已加入去离子水的超声波清洗器（6.2）中，超声振荡溶解熔盐，熔盐溶解完全后，将溶液转移至预先加有25 mL盐酸溶液（5.4）的250 mL容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

注：冷却后将溶液转移至预先加有25 mL盐酸溶液（5.4）的250 mL容量瓶中，被测溶液不可直接转移至纯水中，否则易导致溶液浑浊。

8.5 校准溶液系列的配制

用标准储备溶液（5.7）及单元素标准中间液（5.8）稀释成表2和表3中的校准溶液系列，偏硼酸锂溶液（5.6）定容，摇匀备测。

表2 校准溶液系列 1

标准编号	元素	单位：μg/mL
		浓度
标准溶液1	K、Na、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Mn、P	0
标准溶液2	K、Na	1
标准溶液3	K、Na	5
标准溶液4	K、Na	10
标准溶液5	K、Na	20
标准溶液6	K、Na	30

表3 校准溶液系列 2

标准编号	元素	单位：μg/mL
		浓度
标准溶液7	Si、Al、Fe	5
	Ca、Mg	1
	Ti、Mn、P	0.5
标准溶液8	Si、Al、Fe	25
	Ca、Mg	5
	Ti、Mn、P	1
标准溶液9	Si、Al、Fe	50
	Ca、Mg	10
	Ti、Mn、P	5
标准溶液10	Si、Al、Fe	100
	Ca、Mg	50
	Ti、Mn、P	10
标准溶液11	Si、Al、Fe	120
	Ca、Mg	100
	Ti、Mn、P	50

8.6 样品测定

8.6.1 启动仪器并调节至最佳工作状态（参见表 B.1），仪器启动后至少稳定 30 min。

8.6.2 建立分析方法，选择元素和波长（参见表 B.2），编制样品分析表。

8.6.3 校准曲线绘制：以混合溶液（5.6）为校准空白零点，用多个浓度水平的多元素混合校准溶液系列（表 3）建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少 3 次，取平均值。

8.6.4 测定每批样品溶液时，同时测定空白试验（8.1）、验证试验（8.2）和平行试验（8.3）溶液。

9 试验数据处理

按下式计算石墨矿样品中待测物的质量分数 $w(B)$ ，结果以百分含量计：

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0)}{m} \times V \times 10^{-6} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- ρ ——样品溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- ρ_0 ——空白试验溶液（8.1）中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- V ——样品溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；
- m ——试验用样品的质量的数值，单位为克（g）。

所得结果按GB/T 14505表示为：XX.XX%、X.XX%、0.XX%、0.0XX%。

注1：Si、Al、Ca、Mg、Fe、Ti、P、Mn 8种元素含量数值分别乘以相应的换算系数以氧化物的形式表示其质量分数。

注2：Si、Al、Ca、Mg、Fe、Ti、P、Mn、K、Na换算为其对应的氧化物系数为Si→SiO₂ 2.1395；Al→Al₂O₃ 1.8895；Ca→CaO 1.3992；Mg→MgO 1.6583；Fe→Fe₂O₃ 1.4297；Ti→TiO₂ 1.6680；P→P₂O₅ 2.2914；Mn→MnO 1.2912；K→K₂O 1.2046；Na→Na₂O 1.3480。

10 精密度

10.1 按 GB/T6379.2 规定的方法在重复性条件下，对同一样品获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限，超过重复性限(r)的情况不超过 5%，重复性限(r)按表 4 所列方程式计算。

10.2 在再现性条件下，对同一样品获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按表 4 所列方程式计算。

10.3 从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 C。

表4 方法精密度

单位：%			
元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
SiO ₂	5~55	$r=0.005m$	$R=0.0073 m$
Al ₂ O ₃	5~15	$r=0.0101m$	$R=0.0202m$
Fe ₂ O ₃	1~10	$r=0.0158m$	$R=0.0264m$
CaO	0.5~15	$r=0.0135m$	$R=0.0239m$
MgO	0.2~8.0	$r=0.0100+0.0140m$	$R=0.0192+0.0237m$
K ₂ O	0.5~5.0	$r=0.0203m$	$R=0.0365m$
Na ₂ O	0.1~4.0	$r=0.0260m^{0.7172}$	$R=0.0483m^{0.7146}$
TiO ₂	0.10~2.0	$r=0.0207m$	$R=0.0324m$
P ₂ O ₅	0.050~1.0	$r=0.0376m$	$R=0.0712m$
MnO	0.010~1.0	$r=0.0252m$	$R=0.1082m$

注：m为测定结果的平均水平。

11 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法，得到偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁、钛、钾、钠、锰、磷、钾和钠的含量方法正确度数据参见附录C相关部分。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品分析，应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的平行试验分析（当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的平行试验分析）和 1 个~2 个同岩性标准物质验证试验。

12.2 检测结果应在分析方法的校准曲线内，若超出校准曲线测定范围，应根据样品含量增加或减少试料称样量，或者对高含量样品通过稀释的方法使检测值落入校准曲线中，对于 SiO₂ 含量大于 30 % 的样品，称样量为 0.1 g，精确到 0.1 mg，定容 250 mL。

12.3 校准曲线一次拟合的相关系数 ≥ 0.999 。

12.4 依照 DZ/T 0130 的要求，对每一个分析批采用同类型标准物质和重复样品进行分析方法准确度和精密度控制。

附录 A (资料性)

单元素标准储备溶液的配制

- A.1 Si 标准储备溶液 $\rho(\text{Si})=1 \text{ mg/mL}$: 称取光谱纯二氧化硅 2.1395 g, 置于铂坩埚中, 加 3.3 g 无水碳酸钠, 搅拌均匀置于 1000 °C 马弗炉中加热至完全熔融, 取出冷却, 水提取, 溶液移入 1000 mL 容量瓶中, 冷却后稀释至刻度, 摇匀。立即转移入干聚乙烯瓶中贮存。
- A.2 Al 标准储备溶液 $\rho(\text{Al})=1 \text{ mg/mL}$: 称取 1.0000 g 高纯金属铝片(预先用 1+1 盐酸洗净表面, 然后分别用水和无水乙醇洗涤, 风干后备用), 置于烧杯中, 用 20 mL (1+1) 盐酸溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 冷却至室温, 水稀释至刻度, 摇匀。
- A.3 Fe 标准储备溶液 $\rho(\text{Fe})=1 \text{ mg/mL}$: 称取 1.0000 g 高纯铁丝, 置于 200 mL 烧杯中, 加 30 mL (1+1) 盐酸低温加热溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 冷却至室温, 水稀释至刻度, 摇匀。
- A.4 Ti 标准储备溶液 $\rho(\text{Ti})=1 \text{ mg/mL}$: 称取 1.6681g 预先经 1000 °C 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化钛(TiO_2), 置于铂坩埚中, 加 10 g 硫酸铵, 加 20 mL 硫酸, 加热溶解, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- A.5 Ca 标准溶液 $\rho(\text{Ca})=1.0 \text{ mg/mL}$: 称取 2.4980 g 于 105 °C ± 5 °C 干燥至恒重的优级纯碳酸钙, 溶于 10 mL 盐酸溶液(10%), 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- A.6 Mg 标准溶液 $\rho(\text{Mg})=1.0 \text{ mg/mL}$: 迅速称取 1.6583 g 已于 800 °C 灼烧得高纯氧化镁 (MgO), 置于 250 mL 烧杯中, 加 50 mL 水, 加 40 mL (1+1) 盐酸, 搅拌溶解, 冷却后移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- A.7 Mn 标准溶液 $\rho(\text{Mn})=1.0 \text{ mg/mL}$: 称取 1.0000 g 预先经 (5+95) 硫酸处理, 再用乙醇洗净、风干后的高纯金属锰, 置于 250 mL 烧杯中, 加 100 mL (5+95) 硫酸。加热溶解, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀。
- A.8 P 标准溶液 $\rho(\text{P})=1.0 \text{ mg/mL}$: 称取 4.3904 g 预先经 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h 的高纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 置于烧杯中, 加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- A.9 K 标准溶液 $\rho(\text{K})=1.0 \text{ mg/mL}$: 称取 1.9103 g 经 500 °C ~ 600 °C 灼烧 2 h 的高纯氯化钾, 置于烧杯中, 加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- A.10 Na 标准溶液 $\rho(\text{Na})=1.0 \text{ mg/mL}$: 称取 2.5446 g 经 500 °C ~ 600 °C 灼烧 2 h 的高纯氯化钠, 置于烧杯中, 加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

附录 B
(资料性)
仪器参考工作条件

B.1 以某电感耦合等离子体发射光谱仪为例，仪器的参考工作条件见表B.1。

表B.1 仪器工作参数

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1.2 KW	积分时间	10s
等离子体气流量	15.0 L/min	清洗时间	15s
辅助气流量	1.5 L/min	样品延时	15s
雾化气压力	200 KPa	仪器稳定延时	15 s
观测高度	12 mm	读数次数	3次

B.2 各元素的推荐分析线见表B.2。

表B.2 各元素的推荐分析线

元素	分析谱线 (nm)	元素	分析谱线 (nm)
Si	251.611	Fe	259.940
Al	396.152	Ti	336.122
Ca	317.933	Mn	257.610
Mg	280.270	P	213.618
K	766.491	Na	589.592

附录 C
(资料性)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法，确定了测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见表 C.1~表 C.10。

表C.1 石墨矿样品中二氧化硅量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62
标准值 (μ) (%)	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
重复性标准差 (s_r)	0.26	0.18	0.13	0.20	0.12	0.21
重复性变异系数 (%)	0.51	0.36	1.22	0.33	0.23	0.36
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.72	0.50	0.36	0.57	0.34	0.59
再现性标准差 (s_R)	0.27	0.28	0.19	0.31	0.16	0.34
再现性变异系数 (%)	0.54	0.58	1.88	0.51	0.31	0.59
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.77	0.80	0.55	0.88	0.46	0.96
测量方法的偏倚 (δ)	0.011	-0.085	-0.039	0.12	0.081	0.13
$\delta - AS_R^a$	-0.18	-0.28	-0.17	-0.10	-0.031	-0.11
$\delta + AS_R^a$	0.21	0.11	0.09	0.33	0.19	0.36
相对误差 (RE) (%)	0.022	-0.17	-0.38	0.19	0.16	0.22
^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.2 石墨矿样品中三氧化二铝量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00
标准值 (μ) (%)	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90

表C.2 石墨矿样品中三氧化二铝量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
重复性标准差 (s_r)	0.11	0.090	0.078	0.11	0.081	0.10
重复性变异系数 (%)	0.87	0.69	1.37	0.94	0.87	1.31
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.32	0.25	0.22	0.31	0.23	0.30
再现性标准差 (s_R)	0.16	0.21	0.13	0.18	0.21	0.26
再现性变异系数 (%)	1.26	1.60	2.26	1.55	2.25	3.19
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.46	0.59	0.36	0.51	0.60	0.72
测量方法的偏倚 (δ)	0.050	0.049	0.085	0.18	0.064	0.10
$\delta - AS_R^a$	-0.063	-0.091	-0.0030	0.060	-0.077	-0.067
$\delta + AS_R^a$	0.16	0.19	0.17	0.31	0.21	0.27
相对误差 (RE) (%)	0.39	0.37	1.52	1.60	0.68	1.30
^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.3 石墨矿样品中三氧化二铁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	6.70	6.97	1.49	5.69	3.68	3.39
标准值 (μ) (%)	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
重复性标准差 (s_r)	0.099	0.068	0.040	0.066	0.052	0.060
重复性变异系数 (%)	1.48	0.98	2.67	1.16	1.41	1.77
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.28	0.19	0.11	0.19	0.15	0.17
再现性标准差 (s_R)	0.15	0.075	0.048	0.15	0.14	0.088
再现性变异系数 (%)	2.31	1.08	3.25	2.72	3.91	2.60
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.44	0.21	0.14	0.44	0.41	0.25
测量方法的偏倚 (δ)	-0.028	-0.022	0.0050	-0.027	0.20	0.089
$\delta - AS_R^a$	-0.13	-0.076	-0.029	-0.13	0.10	0.028
$\delta + AS_R^a$	0.078	0.031	0.039	0.077	0.30	0.15
相对误差 (RE) (%)	-0.42	-0.32	0.35	-0.47	5.74	2.69

表C.3 石墨矿样品中三氧化二铁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
^a AS _R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.4 石墨矿样品中氧化钙量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	9.32	5.35	0.74	0.77	6.91	11.60
标准值 (μ) (%)	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60
重复性标准差 (s_r)	0.089	0.074	0.009	0.021	0.059	0.115
重复性变异系数 (%)	0.96	1.37	1.21	2.74	0.86	0.99
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.25	0.21	0.025	0.059	0.17	0.33
再现性标准差 (s_R)	0.15	0.076	0.025	0.029	0.15	0.22
再现性变异系数 (%)	1.58	1.42	3.38	3.85	2.20	1.88
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.42	0.21	0.071	0.083	0.43	0.62
测量方法的偏倚 (δ)	-0.054	0.012	-0.0020	0.036	-0.14	0.0040
$\delta - AS_R^a$	-0.16	-0.043	-0.019	0.015	-0.24	-0.14
$\delta + AS_R^a$	0.046	0.067	0.014	0.056	-0.041	0.15
相对误差 (RE) (%)	-0.58	0.23	-0.32	4.86	-2.01	0.037
^a AS _R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.5 石墨矿样品中氧化镁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	6.07	5.39	0.50	1.10	2.03	1.97
标准值 (μ) (%)	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
重复性标准差 (s_r)	0.062	0.080	0.013	0.028	0.050	0.047

表C.5 石墨矿样品中氧化镁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
重复性变异系数 (%)	1.03	1.48	2.55	2.59	2.47	2.38
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.18	0.23	0.036	0.080	0.14	0.13
再现性标准差 (s_R)	0.14	0.12	0.022	0.058	0.093	0.064
再现性变异系数 (%)	2.31	2.17	4.43	5.31	4.58	3.25
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.40	0.33	0.063	0.16	0.26	0.18
测量方法的偏倚 (δ)	-0.027	0.035	0.0020	0.027	0.085	0.065
$\delta - AS_R^a$	-0.12	-0.046	-0.013	-0.012	0.022	0.021
$\delta + AS_R^a$	0.066	0.12	0.017	0.066	0.15	0.11
相对误差 (RE) (%)	-0.45	0.65	0.47	2.54	4.40	3.44
^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.6 石墨矿样品中五氧化二磷量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.12	0.13	0.17	0.091	0.10	0.30
标准值 (μ) (%)	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
重复性标准差 (s_r)	0.0066	0.0065	0.0062	0.0024	0.0031	0.0086
重复性变异系数 (%)	5.34	4.82	3.74	2.69	3.15	2.86
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.019	0.018	0.018	0.0069	0.009	0.024
再现性标准差 (s_R)	0.011	0.0093	0.0086	0.0075	0.0070	0.018
再现性变异系数 (%)	9.22	6.90	5.17	8.23	7.09	6.10
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.032	0.026	0.024	0.021	0.020	0.052
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	-0.0060	0.0060	0.0090	-0.0010	
$\delta - AS_R^a$	-0.014	-0.012	0.000	0.0040	-0.0060	
$\delta + AS_R^a$	0.0020	0.0010	0.012	0.014	0.0030	
相对误差 (RE) (%)	-4.74	-4.05	3.54	10.77	-1.50	

表C.6 石墨矿样品中五氧化二磷量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
^a AS _R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.7 石墨矿样品中氧化锰量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.086	0.055	0.023	0.517	0.029	0.034
标准值 (μ) (%)	0.084	0.054	0.022	0.500	0.030	
重复性标准差 (s_r)	0.0018	0.0010	0.00094	0.0064	0.00093	0.00084
重复性变异系数 (%)	2.13	1.77	4.15	1.23	3.17	2.47
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.0052	0.0027	0.0027	0.018	0.0026	0.0023
再现性标准差 (s_R)	0.0035	0.0015	0.0012	0.024	0.0015	0.0016
再现性变异系数 (%)	4.08	2.65	5.43	4.57	5.08	4.82
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.010	0.0041	0.0035	0.066	0.0042	0.0046
测量方法的偏倚 (δ)	0.0020	0.0010	0.0010	0.018	-0.0010	
$\delta - AS_R^a$	-0.0010	0.000	0.000	0.0020	-0.0020	
$\delta + AS_R^a$	0.0040	0.0020	0.0020	0.033	0.000	
相对误差 (RE) (%)	1.79	1.23	3.03	3.47	-2.22	
^a AS _R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.8 石墨矿样品中二氧化钛量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (<i>p</i>)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.57	0.63	0.55	0.89	0.55	0.33
标准值 (μ) (%)	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30

表C.8 石墨矿样品中二氧化钛量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
重复性标准差 (s_r)	0.013	0.012	0.014	0.010	0.012	0.008
重复性变异系数 (%)	2.34	1.82	2.55	1.07	2.14	2.48
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.038	0.033	0.040	0.027	0.033	0.023
再现性标准差 (s_R)	0.014	0.011	0.017	0.023	0.019	0.020
再现性变异系数 (%)	2.51	1.78	3.04	2.59	3.42	6.09
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.040	0.033	0.047	0.065	0.053	0.056
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0020	-0.0060	0.000	-0.0040	-0.025	0.027
$\delta - AS_R^a$	-0.013	-0.014	-0.012	-0.019	-0.038	0.013
$\delta + AS_R^a$	0.0080	0.0020	0.011	0.011	-0.012	0.040
相对误差 (RE) (%)	-0.47	-0.91	-0.061	-0.45	-4.39	8.89
^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.9 石墨矿样品中氧化钠量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	1.59	1.57	0.21	1.51	0.48	0.21
标准值 (μ) (%)	1.60	1.56	0.23	1.45	0.47	0.20
重复性标准差 (s_r)	0.036	0.038	0.0084	0.037	0.013	0.010
重复性变异系数 (%)	2.23	2.40	3.89	2.43	2.71	4.65
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	0.10	0.11	0.024	0.10	0.037	0.027
再现性标准差 (s_R)	0.055	0.070	0.013	0.066	0.041	0.014
再现性变异系数 (%)	3.45	4.45	6.19	4.35	8.56	6.84
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	0.16	0.20	0.038	0.19	0.12	0.040
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	0.012	-0.015	0.060	0.0060	0.0050
$\delta - AS_R^a$	-0.044	-0.035	-0.024	0.015	-0.021	-0.0040
$\delta + AS_R^a$	0.031	0.060	-0.0050	0.11	0.033	0.015

表C.9 石墨矿样品中氧化钠量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果（续）

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
相对误差 (RE) (%)	-0.40	0.79	-6.62	4.15	1.30	3.17
^a AS _R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

表C.10 石墨样品中氧化钾量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
参加实验室数 (<i>p</i>)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (<i>p</i>)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	2.53	2.18	1.00	2.43	2.56	2.90
标准值 (μ) (%)	2.54	2.17	0.99	2.34	2.54	2.90
重复性标准差 (s_r)	0.040	0.045	0.032	0.046	0.045	0.048
重复性变异系数 (%)	1.58	2.08	3.22	1.88	1.76	1.65
重复性限 (<i>r</i>) ($2.8 \times s_r$)	0.11	0.13	0.091	0.13	0.13	0.14
再现性标准差 (s_R)	0.084	0.060	0.049	0.088	0.085	0.12
再现性变异系数 (%)	3.31	2.74	4.90	3.63	3.31	4.05
再现性限 (<i>R</i>) ($2.8 \times s_R$)	0.24	0.17	0.14	0.25	0.24	0.33
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0080	0.014	0.012	0.093	0.018	0.0020
$\delta - AS_R^a$	-0.065	-0.027	-0.022	0.034	-0.039	-0.076
$\delta + AS_R^a$	0.048	0.056	0.046	0.15	0.075	0.081
相对误差 (RE) (%)	-0.33	0.67	1.20	3.98	0.71	0.073
^a AS _R 为测量方法偏倚的95%置信区间。						
^b 样品相关量的质量分数的单位为%。						

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析[M].第二分册, 第四版.北京:地质出版社, 2011.2。
-