

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

Methods for chemical analysis of graphite ore -Part 3: Determination of
Cu,Pb,Zn,Co,Ni and Cr-Microwave digestion - Inductively coupled plasma mass
spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

(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	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 原理	4
5 试剂或材料	4
6 仪器和设备	5
7 样品	5
8 试验步骤	5
9 试验数据处理	6
10 精密度	7
11 正确度	7
12 质量保证和质量控制	7
附录 A（资料性）单元素标准储备溶液的配制	8
附录 B（资料性）仪器参考工作条件	9
附录 C（资料性）从实验室间试验结果得到的统计数据	10
参考文献	18

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 XXXX的第3部分。DZ/T XXXX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 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、刘庆学、安子怡、王敬功、郭秀平、姜云军、李星、陈庆芝、张兆法、马会春。

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的方法是采用高温灼烧后检测灰分,且未涉及可能对环境造成污染的重金属元素的测试。为了准确测定石墨矿中的重金属元素,本文件采用硝酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸在微波消解仪中对石墨矿进行消解,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铜、铅、锌、钴、镍和铬含量。本方法测试速度快、灵敏度高、线性范围宽、干扰少,可以较大的提高石墨矿成分的检测效率,满足相关领域石墨矿元素测定的要求,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:钷、铈、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钷、铈等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钷、铈等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:锗量的测定 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锗量的含量,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锗量的相关规则。

——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锗量的相关规则。

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

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

本文件规定了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定石墨矿中铜、铅、锌、钴、镍和铬的含量。本文件适用于电感耦合等离子体质谱法测定石墨矿中铜、铅、锌、钴、镍和铬6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：μg/g

分析元素	方法检出限	测定范围	分析元素	方法检出限	测定范围
Cu	0.12	0.40~1000	Co	0.011	0.037~200
Pb	0.038	0.13~1000	Cr	0.12	0.41~1000
Zn	0.91	3.0~1000	Ni	0.077	0.26~600

注：方法检出限是用方法流程空白12次测定结果的3倍标准偏差，在1000倍稀释倍数下计算求得。

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

样品经微波消解后，置于控温电热板上赶尽硫酸，在加热状态下，用王水(1+1)浸提，待测液由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比， m/z ）定性，采用外标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量测定。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用UP级及以上化学试剂，以及符合GB/T 6682规定的一级水。

- 5.1 盐酸 ($\rho=1.19$ g/mL)。
- 5.2 硝酸 ($\rho=1.42$ g/mL)。
- 5.3 氢氟酸 ($\rho=1.13$ g/mL)。危险——氢氟酸有毒且有腐蚀性，防止皮肤接触！
- 5.4 高氯酸($\rho=1.67$ g/mL)。危险——高氯酸是强氧化性物质，操作不当易引起爆炸，应严格控制用量！
- 5.5 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。危险——硫酸具有非常强的腐蚀性，防止皮肤接触！
- 5.6 硝酸 (5+95)
- 5.7 王水：用 3 份盐酸(5.1)与 1 份硝酸(5.2)混合，现用现配。
- 5.8 王水(1+1)：用 1 份王水(5.6)与 1 份水混合。
- 5.9 单元素标准储备液：具体配制参见附录 A，或可直接购买有证标准溶液。
- 5.10 多元素标准储备液 $\rho=50$ $\mu\text{g/mL}$ ：直接分取单元素铜、铅、锌、钴、镍、铬标准溶液(5.9)各 5 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 王水(5.7)，用水稀释至刻度，摇匀，也可以用市售多元素标准溶液稀释得到。
- 5.11 内标元素工作溶液：分取锆、铈、镱单元素储备溶液(5.9)配制内标元素工作溶液，锆、铈、镱含量各为 10 ng/mL，溶液介质为 2.5%王水溶液。
- 5.12 仪器调谐溶液：分别取 Be、Co、In、Ce、U 的标准储备溶液($\rho=1.0$ mg/mL) 用硝酸 (5.6) 逐级稀释至质量浓度为 1 ng/mL 的混合溶液，用于分析前的仪器调谐和质量校准。
- 5.13 氩气： $\phi(\text{Ar})\geq 99.995\%$ 。
- 5.14 氦气： $\phi(\text{He})\geq 99.995\%$ 。
- 5.15 所有元素的标准溶液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

6 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪：仪器能在 5 u~250 u 质量范围内进行扫描，最小分辨率为在 5 %峰高处具 1 u 峰宽。
- 6.2 微波消解仪：微波消解仪最高温度不小于 260 $^{\circ}\text{C}$ ，最大压力不小于 10 MPa。
- 6.3 聚四氟乙烯烧杯：50 mL。
- 6.4 聚乙烯容量瓶：100 mL。
- 6.5 控温电热板。
- 6.6 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.7 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/T 14505 的相关规定，加工样品的粒径应小于 74 μm 。
- 7.2 样品应在 105 $^{\circ}\text{C}$ $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中预干燥 2 h~3 h，置于干燥器中冷却至室温。
- 7.3 称取 0.1 g 样品，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行不少于 2 份空白试验，所用试剂应取自同一瓶，加入同等的量，制备全流程空白溶液。

8.2 验证试验

随同样品分析同类型、含量相近的标准物质，或采用加标方式进行，验证试验应与样品处理平行进行。

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 样品分解

将样品（7.3）置于微波消解内罐中，加入3 mL硝酸（5.2），1.5 mL氢氟酸（5.3），1.5 mL高氯酸（5.4），3 mL硫酸（5.5），旋紧罐盖，置于微波消解仪中，升温至240 °C保持40分钟。冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，将溶液转移至聚四氟乙烯烧杯（6.3）中，用少量水冲洗内盖，将聚四氟乙烯烧杯（6.3）放在控温电热板（6.5）上，蒸发至硫酸白烟冒尽，加入王水（5.8）5 mL，120 °C加热浸提 5 min，取下冷却，转移至100 mL聚乙烯容量瓶（6.4）中，用水稀释至刻度摇匀，待测。

8.5 测定

8.5.1 仪器调试

按照仪器操作说明书规定条件启动仪器，进行初始化调试。仪器点燃后至少稳定 30 min，期间用含 1 ng/mL 铍、钴、镉、钼、铀的调谐溶液（5.12）进行仪器参数最佳化调试。本方法所采用的的分析仪器参考工作条件、待测元素和内标元素同位素（m/z）的选择参见附录 B。

8.5.2 内标校正

本方法采用内标校正法，在测定过程中通过三通在线引入内标元素工作溶液（5.11），也可以直接将内标元素工作溶液（5.11）加入到空白溶液、校准曲线溶液和样品溶液中。

8.5.3 校准曲线的绘制

用多元素标准储备溶液（5.10）逐级稀释成校准溶液，由计算机自动绘制校准曲线，浓度和介质见表2。

表 2 校准溶液系列

标准溶液编号	元素	浓度 (ng/mL)	溶液介质
空白溶液	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	0.0	2.5%王水溶液
校准溶液1	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	10	2.5%王水溶液
校准溶液2	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	20	2.5%王水溶液
校准溶液3	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	50	2.5%王水溶液
校准溶液4	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	100	2.5%王水溶液
校准溶液5	Cu,Pb,Zn,Co,Cr,Ni	200	2.5%王水溶液
校准溶液6	Cu,Pb,Zn,Cr,Ni	400	2.5%王水溶液
校准溶液7	Cu,Pb,Zn,Cr,Ni	600	2.5%王水溶液
校准溶液8	Cu,Pb,Zn,Cr	1000	2.5%王水溶液

注：校准溶液保存期限为1个月。

8.5.4 测定

按照测定条件进行样品溶液（8.4）的测定，同时测定空白试验（8.1）、验证试验（8.2）和平行试验溶液（8.3）。

9 试验数据处理

样品中待测元素含量以质量分数 $w(B)$ 计，数值以微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）表示，按式（1）计算。

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0)}{m} \times V \times 10^{-3} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

ρ ——由校准曲线查得样品测定溶液中待测物质量浓度的数值,单位为微克每毫升 (ng/mL);

ρ_0 ——空白试验溶液中待测物质量浓度的数值,单位为微克每毫升 (ng/mL);

V ——样品测定溶液体积的数值,单位为毫升 (mL);

m ——试验用样品质量的数值,单位为克 (g);

计算结果按GB/T 14505表示为: XXX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、0.XX $\mu\text{g/g}$ 、0.0XX $\mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 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(r),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 3 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 3 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 3 方法精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cu	20~100	$r=0.0305m$	$R=0.0352m$
Co	7~27	$r=0.0256m^{1.0902}$	$R=0.02760m^{1.2764}$
Zn	43~766	$r=0.196m^{0.8251}$	$R=0.188m^{0.8605}$
Ni	19~101	$r=0.1145m^{0.6956}$	$R=0.0947m^{0.7808}$
Cr	14~297	$r=0.122m^{0.9424}$	$R=0.190m^{0.9092}$
Pb	17~675	$r=0.0767m^{0.08404}$	$R=0.0837m^{0.8441}$

注: m 为测定结果的平均水平。

11 正确度

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法,微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定石墨矿中铜、铅、锌、钴、镍和铬含量测定的方法重复性限与再现性限以及统计结果见附录C。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品分析时,应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证和控制。

12.2 对于每批次样品,应根据待测样品元素的含量范围制作校准曲线,测量值应在校准曲线的线性范围内,校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.3 连续进样分析时,每分析测试 20 个样品,应测定一次校准曲线中间浓度点,确认分析仪器校准曲线是否发生显著变化,分析测试相对偏差应控制在 10%以内,超出此范围需查明原因,重新绘制校准曲线,并重新分析测试该批次全部样品。

12.4 每个批次样品应使用同类型的有证标准物质或者加标回收的方式进行准确度控制,加标回收率应在 70%~130%之间,标准物质测定值应在相关质量管理规范的要求范围内。

12.5 应按照相关质量管理规范,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,当过程失控,应查找原因,纠正错误后,重新进行校核。

附录 A

(资料性)

单元素标准储备溶液的配制

- A.1 铜标准溶液 $[\rho(\text{Cu}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.0000 g 经干燥器干燥 2 h 后的高纯级金属铜(Cu)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(5.2),加热溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.2 铅标准溶液 $[\rho(\text{Pb}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.0000 g 经干燥器干燥 2 h 后的高纯级铅(Pb)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,加入 20 mL 硝酸(5.2),加热溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.3 锌标准溶液 $[\rho(\text{Zn}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.2447 g 经 800 °C 灼烧 1 h 后的光谱纯氧化锌(ZnO)于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 水及 10 mL 硝酸(5.2),加热溶解,煮沸,待溶解完全,冷却后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.4 钴标准溶液 $[\rho(\text{Co}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.4070 g 经干燥器干燥 2 h 后的光谱纯三氧化二钴(Co_2O_3)于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸(5.1),加热溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.5 镍标准溶液 $[\rho(\text{Ni}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.0000 g 经干燥器干燥 2 h 后的光谱纯镍(Ni)粉于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(5.2)及少许水,微热溶解,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.6 铬标准溶液 $[\rho(\text{Cr}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 2.8289 g 经 150 °C 干燥 2 h 后的基准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.7 铼标准溶液 $[\rho(\text{Re}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.4406 g 高纯铼酸铵(NH_4ReO_4)于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- A.8 锗标准溶液 $[\rho(\text{Ge}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 1.4405 g 经 600 °C 灼烧过的光谱纯二氧化锗(GeO_2)于 250 mL 烧杯中,加水约 50 mL,加入 1 g 粒状氢氧化钠(4.9),缓慢加热溶解后,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(5.2),用水稀释至刻度,摇匀。
- A.9 铑标准溶液 $[\rho(\text{Rh}) = 1000 \mu\text{g}/\text{mL}]$: 称取 0.3856 g 经干燥干燥 2h 后的光谱纯氯铑酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ 于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(5.1)和氯化钠溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。

附 录 B
(资料性)
仪器参考条件

B.1 仪器参考工作条件见表 B.1。

表 B.1 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件（碰撞反应池模式）

工作参数	设定值	工作参数	设定值
入射功率	1550 W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子体器流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流速	0.80 L/min	采样深度	8.0 mm~10 mm
辅助气流量	0.40 L/min	采集模式	跳峰
氦气流量	4 mL/min~5 mL/min	质量采集方式	脉冲/模拟
雾化室温度	2 °C	采集时间	0.1-0.3 s/点
蠕动泵转速	0.3 r/s	重复次数	2次~3次

B.2 待测元素和内标元素同位素（m/z）的选择参考表 B.2。

表 B.2 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

元素	m/z	内标	元素	m/z	内标
Cr	52/53	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	Cu	63/65	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In
Co	59	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	Zn	66	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In
Ni	60	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	Pb	206/207/208	¹⁸⁵ Re/ ²⁰⁹ Bi

附录 C

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据

C.1 方法重复性限、再现性限

根据GB/T 6379.2和GB/T 6379.4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.6。

表 C.1 石墨样品中铜量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	37.98	84.27	22.41	100.50	45.99	78.64
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)	38.40	85.40		101.38	46.19	
重复性标准差 (s_r)	0.99	2.56	0.91	3.38	0.98	2.42
重复性变异系数 (%)	2.60	3.04	4.07	2.74	2.12	3.08
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	2.80	7.24	2.58	9.55	2.76	6.85
再现性标准差 (s_R)	1.37	2.93	0.98	3.47	1.33	2.60
再现性变异系数 (%)	3.59	3.47	4.40	2.53	2.89	3.31
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	3.86	8.28	2.79	9.82	3.77	7.36
测量方法的偏倚 (δ)	-0.42	-1.13		-0.58	-0.20	
$\delta - AS_R^a$	-1.36	-3.22		-2.48	-1.13	
$\delta + AS_R^a$	0.53	0.96		1.32	0.73	
相对误差 (RE) (%)	-1.08	-1.32		-0.57	-0.43	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

表 C.2 石墨样品中铅量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	20.84	26.18	19.39	675.30	17.21	34.78
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)	20.70	26.20		670.47	16.93	

表C.2 石墨样品中铅量：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)	1.34	1.196	0.80	17.36	0.60	1.89
重复性变异系数 (%)	6.46	3.42	4.11	2.57	3.48	5.43
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	3.78	3.38	2.26	49.10	1.69	5.34
再现性标准差 (s_R)	1.40	1.197	1.04	19.92	0.70	1.91
再现性变异系数 (%)	5.95	3.36	5.34	2.95	4.05	5.49
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	3.96	3.39	2.93	56.36	1.97	5.40
测量方法的偏倚 (δ)	0.14	-0.03		4.83	0.28	
$\delta - AS_R^a$	-0.78	-0.67		-9.37	-0.22	
$\delta + AS_R^a$	1.06	0.62		19.03	0.77	
相对误差 (RE) (%)	0.66	-0.10		0.72	1.63	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

表 C. 3 石墨样品中铀量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	105.75	102.26	43.32	769.09	224.94	211.50
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)	107.00	101.60		765.58	214.56	
重复性标准差 (s_r)	3.22	3.08	1.35	13.45	7.24	7.50
重复性变异系数 (%)	3.04	3.01	3.11	1.75	3.22	3.55
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	9.11	8.70	3.80	38.03	20.48	21.22
再现性标准差 (s_R)	3.55	3.34	1.49	15.88	9.18	8.55
再现性变异系数 (%)	3.36	3.27	3.43	2.06	4.08	4.04
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	10.04	9.46	4.20	44.91	25.96	24.18
测量方法的偏倚 (δ)	-1.25	0.66		3.51	10.38	
$\delta - AS_R^a$	-3.79	-1.75		-7.75	3.93	
$\delta + AS_R^a$	1.30	3.06		14.78	16.82	

表C.3 石墨样品中锌量：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) (%)	-1.17	0.65		0.46	4.84	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

表 C. 4 石墨样品中钴量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	22.24	26.76	10.64	14.05	9.58	7.08
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)	22.50	26.50		14.09	9.39	
重复性标准差 (s_r)	0.67	0.80	0.54	0.57	0.28	0.15
重复性变异系数 (%)	3.03	2.97	5.11	3.96	2.90	2.12
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	1.91	2.25	1.54	1.60	0.79	0.43
再现性标准差 (s_R)	1.13	1.23	0.63	0.58	0.31	0.27
再现性变异系数 (%)	5.08	4.59	5.94	3.89	3.22	3.79
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	3.20	3.47	1.79	1.64	0.87	0.76
测量方法的偏倚 (δ)	-0.26	0.26		-0.04	0.19	
$\delta - AS_R^a$	-1.03	-0.58		-0.40	-0.04	
$\delta + AS_R^a$	0.51	1.10		0.40	0.41	
相对误差 (RE) (%)	-1.14	0.98		-0.28	1.98	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

表 C. 5 石墨样品中铬量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	107.43	121.28	14.42	223.56	315.31	90.01

表C.5 石墨样品中铬量：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
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)	106.00	120.00		218.73	296.80	
重复性标准差 (s_r)	4.50	4.30	0.54	6.64	9.82	2.45
重复性变异系数 (%)	4.19	3.54	3.71	2.97	3.11	2.72
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	12.72	12.16	1.51	18.77	27.77	6.93
再现性标准差 (s_R)	5.79	6.43	0.72	9.91	10.26	3.45
再现性变异系数 (%)	5.39	5.30	4.99	4.43	3.25	3.84
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	16.37	18.20	2.04	28.02	29.01	9.77
测量方法的偏倚 (δ)	1.43	1.28		4.83	18.51	
$\delta - AS_R^a$	-2.63	-3.15		-1.99	11.08	
$\delta + AS_R^a$	5.48	5.71		11.66	25.94	
相对误差 (RE) (%)	1.34	1.07		2.21	6.24	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

表 C. 6 石墨样品中镍量：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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	66.2	100.5	19.3	80.7	72.4	51.2
标准值 (μ) ($\mu\text{g/g}$)					70	
重复性标准差 (s_r)	1.79	3.07	0.90	2.06	2.72	1.86
重复性变异系数 (%)	2.71	3.06	4.70	2.53	3.84	3.40
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$)	5.07	8.69	2.55	5.84	7.68	5.27
再现性标准差 (s_R)	2.80	3.90	0.98	2.34	2.81	1.89
再现性变异系数 (%)	4.22	3.88	4.19	2.52	3.50	3.29
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$)	7.91	11.03	2.77	6.63	7.93	5.35
测量方法的偏倚 (δ)	-0.73	-0.46		-0.27	2.4	

表C.6 石墨样品中镍量：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	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
$\delta - AS_R^a$	-2.65	-3.20		-1.75	-2.29	
$\delta + AS_R^a$	1.18	2.28		1.21	1.53	
相对误差 (RE) (%)	-1.10	-0.45		-0.33	3.43	
^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 $\mu\text{g/g}$ 。						

C.2 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》规定的方法，对Cu、Pb、Zn、Co、Cr、Ni测量方法正确度进行了统计评估，置信区间($\delta - AS_R \leq \delta \leq \delta + AS_R$)包含0，测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著，统计分析结果见表C.7、表C.8、表C.9、表C.10、表C.11、表C.12。

表 C.7 方法正确度统计分析(Cu)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)					4	
可接受结果的实验室数(p)					8	
重复性标准差 (S_r)					0.98	
再现性标准差 (S_R)					1.33	
$\gamma = S_R / S_r$					1.364	
A^a					0.696	
$A * S_R$					0.926	
测量方法的偏倚 (δ)					-0.199	
$\delta - AS_R$					-1.126	
$\delta + AS_R$					0.727	
相对误差 (RE) (%)					5.04	
^a $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

表 C.8 方法正确度统计分析(Pb)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)				4	4	
可接受结果的实验室数 (p)				8	8	

表C.8 方法正确度统计分析(Pb) (续)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
重复性标准差 (S_r)				17.36	0.60	
再现性标准差 (S_R)				19.92	0.70	
$\gamma=S_R/S_r$				1.15	1.16	
A^a				0.71	0.71	
$A^* S_R$				14.20	0.50	
测量方法的偏倚 (δ)				4.83	0.28	
$\delta-AS_R$				-9.37	-0.22	
$\delta+AS_R$				19.03	0.77	
相对误差 (RE) (%)				0.72	1.63	
$^a A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$						

表 C.9 方法正确度统计分析(Zn)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)07003 0	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)				4	4	
可接受结果的验室数 (p)				8	8	
重复性标准差 (S_r)				13.45	7.24	
再现性标准差 (S_R)				15.88	9.18	
$\gamma=S_R/S_r$				1.18	1.27	
A^a				0.71	0.70	
$A^* S_R$				11.27	6.45	
测量方法的偏倚 (δ)				3.51	10.38	
$\delta-AS_R$				-7.75	3.93	
$\delta+AS_R$				14.78	16.82	
相对误差 (RE) (%)				0.46	4.84	
$^a A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$						

表 C. 10 方法正确度统计分析(Co)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)					4	
可接受结果的验室数 (p)					8	
重复性标准差 (S_r)					0.28	
再现性标准差 (S_R)					0.31	
$\gamma=S_R/S_r$					1.11	
A^a					0.72	
$A^* S_R$					0.22	
测量方法的偏倚 (δ)					0.19	
$\delta-AS_R$					-0.035	
$\delta+AS_R$					0.41	
相对误差 (RE) (%)					1.98	
$^a A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$						

表 C. 11 方法正确度统计分析(Cr)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)				4		
可接受结果的验室数 (p)				8		
重复性标准差 (S_r)				6.64		
再现性标准差 (S_R)				9.91		
$\gamma=S_R/S_r$				1.49		
A^a				0.69		
$A^* S_R$				6.83		
测量方法的偏倚 (δ)				4.83		
$\delta-AS_R$				-1.99		
$\delta+AS_R$				11.66		
相对误差 (RE) (%)				2.21		
$^a A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$						

表 C. 12 方法正确度统计分析(Ni)

参数统计	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)					4	
可接受结果的验室数 (p)					8	
重复性标准差 (S_r)					2.81	
再现性标准差 (S_R)					2.56	
$\gamma = S_R / S_r$					1.03	
A^a					0.73	
$A * S_R$					2.04	
测量方法的偏倚 (δ)					-1.01	
$\delta - AS_R$					-3.05	
$\delta + AS_R$					1.02	
相对误差 (RE) (%)					3.43	
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

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。
-