

《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》(报批稿)
编制说明

国家地质实验测试中心
河北省地质实验测试中心

2022年8月

目 次

一、工作简况	1
(一) 任务来源	1
(二) 协作单位	1
(三) 主要工作过程 (参照前两部分进行修改)	2
(四) 标准主要起草人及其所做的工作	5
二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据	6
(一) 标准编制原则	6
(二) 确定标准主要内容的论据	6
三、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	59
(一) 分析方法精密度准确度验证试验的分析及综述报告	59
(二) 技术经济论证	62
(三) 预期的经济效果	62
四、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	62
五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系	63
六、重大分歧意见的处理经过和依据	63
七、标准作为强制性和推荐性标准的建议	63
八、贯彻标准的要求和措施建议	63
九、废止现行有关标准的建议	63
十、其它应予说明的问题	63

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

一、工作简况

（一）任务来源

本标准来源于地质调查项目《地质调查标准制修订与升级推广（国家地质实验测试中心）》。为子项目《石墨矿光谱质谱分析标准方法研制》的工作内容之一。项目编号为 DD20160095-20，项目起止年限为 2017 年 1 月~2018 年 12 月，项目承担单位为国家地质实验测试中心，子项目承担单位为河北省地质实验测试中心。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：自然资办发〔2019〕49 号；标准计划号 201913050。

（二）协作单位

参加方法精密度协作试验的单位

- （1）天津地质矿产测试中心
- （2）山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）
- （3）山西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）
- （4）江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）
- （5）陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）

(6) 河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）

(7) 黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）

(8) 新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）

(9) 冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心。

（三）主要工作过程

1、标准预案阶段

2017年1月~9月，成立标准制修订工作组。资料查询收集、研究调研石墨矿化学成分光、质谱分析标准方法和各矿石产地的基本情况，确定标准制定的实施方案。选择石墨矿样品进行条件实验，确定称样量、熔剂用量、熔融时间等试验条件和测定元素。对实验数据进行了整理分析，确定了适用性的测试方法。对方法的检出限、测量范围和测定的最佳仪器参数条件进行了试验，形成了切实可行的分析方法，形成作业指导书。

2017年9月~12月石墨矿化学成分光、质谱分析标准方法，仪器测试技术方法验证，对方法适用范围、检出限、方法精密度和准确度等进行验证研究。完成标准初稿的编写，形成标准方法草案。

2、协作试验阶段

2018年1月~4月制备协作实验样品，分发样品，开展多家精密度协作实验。组织协作单位9+2家，（包括河北省地质实验测试中心、国家地质实验测试中心验证数据，未提交报告）、山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）、山

西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）、天津地质矿产测试中心、江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）、陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）、河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）、黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）、新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）、冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心。

2018年5月~9月回收汇总各实验室的数据，根据GB/T6379.2-2004、GB/T6379.4-2004对各实验室分析方法测试参数进行统计分析，确定分析方法的重复性限与再现性限。按照标准方法编写要求，依据标准制修订的基本原则进行编写，形成标准征求意见稿。

3、征求意见阶段

2018年9月~10月征求不同单位不同专家对标准文本以及编制说明的意见。收到征求意见稿后回函的28家单位，有建议或意见的有28家单位。共收集意见118条，114条采纳，未采纳4条。

2018年10月~12月对协作实验室离群数据进行进一步分析验证。项目组对专家的意见和建议进行了认真的归纳、总结，对采纳的意见和建议在标准方法和编制说明中进行修订，并对不采纳的或部分采纳的意见和建议进行了说明。进一步完善标准文本和编制说明。

2018年11月7~8日在河北省地质实验测试中心会议室召开研讨会，再次广泛征求意见。参加研讨的专家们对标准方法和编制说明等附件又提出了一些修改意见。重点是：会上专家对协作实验数

据处理、标准文本及编制说明的具体格式要求给予了相关指导、征求意见汇总表等需注意及存在的问题进行了探讨，尤其是标准文本，要严格按 GB/T 1.1 要求进行编写。

4、审查阶段

2018 年 12 月项目组综合了以上的意见进行修改，初步完成标准文本送审稿、编制说明和征求意见汇总表。

2019 年 1 月 22 日，项目成果以优秀等级通过国家地质实验测试项目验收中心组织的专家验收。2022 年 4 月 8 日，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分技术委员会（SAC/TC93/SC3）组织实验测试技术专家组在北京召开标准审查会（视频），对我单位提交的《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》送审稿、编制说明及征求意见汇总处理表进行审查。与会专家一致同意按“审查会议纪要”提出的修改意见修改完善后，作为行业标准上报。

会后，标准起草人逐条梳理专家提出的意见，对标准文本进行了修改完善，2022 年 7 月提请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分技术委员会全体委员函审。

2022 年 7 月 1 日~2022 年 7 月 15 日，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分技术委员会（SAC/TC93/SC3）组织 33 位委员对我单位提交的《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》送审材料进行函审，共发出函审单 33 份，收到回函 32 份，其中：赞成 27 人，赞成有建议或意见 5 人。

回函人数及赞成人数均符合审查要求。勘查技术与实验测试分技术委员会同意通过审查。

5、报批阶段

课题组逐条梳理专家意见，按专家意见对标准文本、编制说明、征求意见汇总表进行了修改完善，形成标准报批稿，按照要求进行报批。

（四）标准主要起草人及其所做的工作

表 1 标准主要起草人及其所做的工作

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	赵良成	本科	化学	正高	34	制定项目实施方案，方法条件试验方案，负责标准文本及编制说明的编写工作。
2	刘庆学	本科	岩矿分析	正高	32	参与制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
3	安子怡	硕士	分析化学	高工	11	制定项目总实施方案，审查方法条件试验方案，审查标准文本及编制说明的编写工作。
3	王敬功	硕士	管理	正高	35	组织实施制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
4	郭秀平	硕士	选矿	正高	27	参与制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
5	姜云军	本科	岩矿分析	高工	27	参与方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。
6	李星	本科	化学	工程师	15	参与方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。
7	陈庆芝	硕士	应用化学	高工	13	参与方法条件试验研究工作。
8	张兆法	本科	化学	高工	35	数据处理及标准文本及编制说明的编写工作。
9	马会春	本科	法学	工程师	12	参与数据处理及标准文本及编制说明的编写工作。

二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

（一）标准编制原则

1. 标准编写格式上符合《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）要求。

2. 所确定标准方法的检出限应优于《地质矿产实验室测试质量管理规范》（DZ/T 0130-2006）要求。

3. 本标准方法的制订应符合《自然资源标准化管理办法》（自然资发[2020]100号）的要求。

4. 分析方法标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，测定稳定性好，有应用基础；分析技术先进，确保方法的可行性和可操作性；多元素同时测定，提高工作效率降低使用成本，有普遍适用性，易于推广应用。

（二）确定标准主要内容的论据

1. 主要内容

（1）分析方法选择依据

（I）国内石墨矿分析方法应用和技术标准制修订现状及发展趋势

国内已有相关标准方法：

（i）GB/T 3518-2008 鳞片石墨

（ii）GB/T 3519-2008 微晶石墨

（iii）GB/T 3520-2008 石墨细度试验方法

（iv）GB/T 3521-2008 石墨化学分析方法

（v）YB/T 044-2007 炼钢用类石墨

（vi）YB/T 045-2005 鳞片石墨厚度测定方法

(vii) JC/T1021.5-2007 非金属矿物和岩石化学分析方法第 5 部分：石墨矿化学分析方法。

现阶段，石墨矿中化学成分分析在行业中沿用的是各自的行业分析方法；对石墨矿方法技术研究计有：采用高频红外法对石墨矿中固定碳进行测定研究报道有三篇 2011 年、2012 年发表及我室在 2010 年发表的一篇；应用大型仪器测定石墨矿化学成分分析未见报道；对石墨矿中微量元素测试未见相关研究报道。

我国现阶段还没有石墨矿化学成分分析国家标准方法，行标只检测二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化锰、五氧化二磷，对高纯石墨中的微量元素及有可能对环境造成污染的重金属元素未涉及，且采用经典化学法，繁琐、流程长、逐项检测。

目前没有石墨矿光、质谱分析标准方法，石墨矿化学成分分析现使用的行标及地矿部标准有些方法是借助其他矿物岩石的分析方法，主要采用经典化学分析法，方法分析周期长，过程复杂，成本高。而这些方法在技术上已经滞后于当前的分析测试水平和检测技术手段，不能满足石墨矿地质勘查、找矿和矿产资源利用的需要。制约了地质找矿工作和石墨矿产品测试技术的发展。随着地质事业的发展，要求分析测试不但准确，还要高效、快速，以满足地质找矿要求。因此，石墨矿光、质谱分析标准方法的研制已非常紧迫。

迄今为止，采用大型仪器测定石墨矿化学成分分析研究未见报道；对石墨中微量元素测试研究未见报道。我室在电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法应用于石墨矿中化学成分分析已做了大量探索工作，初步形成认为可行的分析方法。研究和

建立石墨矿化学成分分析国家标准方法，能进一步提高石墨矿样品的测试水平和质量，必将对地质调查提供有力的技术支撑，使分析方法更好地服务于公益性地质勘查和找矿、服务于石墨在各个领域的应用、服务于矿产资源监督执法和规范矿业市场，并对国土资源标准体系的建立和完善，提高矿产资源监督检测向系统化标准化发展，具有重要的意义。

（II）国外石墨矿分析方法应用和技术标准修订现状

经查询，未查到相关标准。

目前，针对石墨矿光、质谱分析标准方法还没有，特别是主量元素碳以外的元素。各个实验研究部门沿用的大多是各自过去的经典方法，没有一个统一的对比和校准标准。

综上所述，石墨矿化学成分光、质谱分析标准方法在我国标准方法中尚属空白。

（2）试料分解方法选择

项目拟采用仪器对石墨矿化学成分进行分析测试，项目设计中计划采用电感耦合等离子体质谱法对石墨矿中铜、铅、锌、钴、铬、镍六元素进行测定，石墨化学性质稳定，不受酸、碱的侵蚀，石墨矿直接酸消解比较困难，碱熔融，带来大量固溶物，影响后续仪器检测，经大量实验采用创新微波消解法对石墨矿进行消解，该方法已获国家发明专利。

实验方法 1. 氢氟酸-硫酸分步消解法

称取 CGL003、GBW03118、GBW03119、GBW03120、GBW(E)070030、CND-GR-2 六种不同石墨含量的石墨矿标准物质各 0.1500g 于高压微波消解内罐中，加入 6 mL 硝酸，1.5 mL 氢氟酸，将高压微波消解内罐与外罐组装好，置入微波消解仪中，置入微波

消解仪 220℃消解 30min，消解完成，冷却，取出微波消解内罐置于赶酸仪中将酸赶干净，取出冷却，加入 6 mL 硝酸，1.5 mL 高氯酸，3 mL 硫酸置入微波消解仪中 240℃消解 30min，消解完成，冷却。将溶液转移至 100mL 容量瓶中定容，进行测试。选取两种石墨矿的测试数据见表 2-1。

表 2-1 两种石墨矿的测试数据 (μg/g)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
CGL003	测定值	48.4	6.21	205	9.81	313	75.2
	推荐值	0.005%	15	180±40	19.86	0.025%	70±10
GBW(E) 070030	测定值		523	711			
	推荐值		650±90	740±60			

从表 1 中可以看出铅的回收率偏低严重，经分析，样品中含有钡元素，与铅形成了硫酸铅钡复盐，造成了铅测定结果偏低并且不稳定，方法不适用。直接用标准溶液进行了验证实验：在 4 个 50 毫升塑料容量瓶中分别加入 3 毫升硝酸、1 毫升氢氟酸和 3 μgPb 标准，分别加入 2、3、4、5 滴浓硫酸，再分别加入 10 %BaCl₂ 溶液 1 mL，水定容，ICP-MS 测定其中的 Pb，结果是未检出；在另一个 50 毫升塑料容量瓶中加入 3 毫升硝酸、1 毫升氢氟酸和 3 μgPb 标准，5 滴浓硫酸，未加 10 %BaCl₂ 溶液，水定容，ICP-MS 测定其中的 Pb，回收率 100 %。说明有钡存在时，硫酸根、铅和钡形成了硫酸铅钡复盐，造成了铅测定结果偏低且不稳定。

实验方法 2. 氯化钡法去除硫酸根对测试结果的影响

在方法 1 中，分析是硫酸根干扰测定，实验去除硫酸根：在制备的澄清溶液容量瓶中加入氯化钡溶液，以期形成硫酸钡沉淀，放置澄清，测定容量瓶上部的澄清液，或过滤去除硫酸根，滤液进行测试，测试数据如见表 2-2。

表 2-2 氯化钡法去除硫酸根对测试结果数据 (μg/g)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni

CGL003	测定值	32.0	0.0032	90.2	3.23	156	40.1
	推荐值	0.005%	15	180±40	19.86	0.025%	70±10
GBW(E) 070030	测定值		0.0021	369			
	推荐值		650±90	740±60			

从表 2-2 中可以看出各元素均不能得到很好的回收，经分析，认为是被测元素与钡发生了共沉淀、沉淀吸附低含量的被测元素两个可能的原因导致结果偏低，以致铅检不出。

实验方法 3. 水合肼还原法去除硫酸根对测试结果的影响

沉淀去除有共沉淀及吸附影响，考虑挥发除去硫酸根，采用强还原剂，将硫酸根还原为 SO₂ 挥发，除去硫酸根影响，经筛选，选择水合肼做为还原剂，水合肼为强还原剂，有高纯度的液体商品售卖，还原物为水与氮气，不会引进被测元素。

向方法 1 制备的溶液中加入水合肼，并进行加热，以期将硫酸根还原为 SO₂ 挥发，实验结果是：硫酸根被还原为单质硫，析出大量沉淀，无大量 SO₂ 产生挥发的现象，分析认为是水合肼含有结晶水，反应后生成水，在水存在下，产生的 SO₂ 与水作用生成 H₂SO₃，继续被还原为单质硫。稍加水过滤，冲入 50 mL 比色管，测试，测试结果见表 2-3。

表 2-3 水合肼还原法去除硫酸根对测试结果 (μ g/g)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
CGL003	测定值	3.3	0.011	24.2	2.64	18.6	14.1
	推荐值	0.005%	15	180±40	19.86	0.025%	70±10
GBW(E) 070030	测定值		0.0014	54.2			
	推荐值		650±90	740±60			

从表 2-3 中可以看出各元素均不能得到很好的回收，分析认为是，反应产生的大量硫沉淀吸附被测元素，导致结果偏低。

实验方法 4 动态碰撞反应池法。

碰撞模式是利用高纯氦气作为碰撞气，基于干扰离子碰撞截面积比待测目标离子大的特点而达到消除干扰的目的。采用电感耦合等离子体质谱法测定复杂基体中的重金属元素时，存在较为严重的

多原子离子干扰，这些干扰会导致仪器在测定标准溶液和实际样品时，响应不一致，使得测定结果偏离，消除多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱法使用时需考虑的问题。在测定 Pb、Zn 元素时，可能存在多原子离子干扰，在使用标准模式测定时无法完全消除，使用动态反应池法进行了实验。H₂SO₄ 存在，对 Zn、Pb 的测定干扰严重，测定数据见表 2-4。

表 2-4 动态碰撞反应池法测定数据 (μg/g)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
CGL003	测定值	46.1	5.49	262	9.67	309	74.1
	推荐值	0.005 %	15	180±40	19.86	0.025 %	70±10
GBW(E) 070030	测定值		422	907			
	推荐值		650±90	740±60			

需做进一步的工作。

实验方法 5 高温去除硫酸根

称取 0.1000 g 试料于高压微波消解内罐中，用几滴水润湿，加入 3 mL 硝酸，1.5 mL 氢氟酸，1.5 mL 高氯酸，3 mL 硫酸，将高压微波消解内罐与外罐组装好，置入微波消解仪中，微波消解仪 240℃ 保温 30 min，消解完成，冷却，取出微波消解内罐将溶液转入聚四氟乙烯烧杯置于 180 °C 的电热板上蒸发至高氯酸冒烟，将电热板升温至 220 °C 至硫酸挥发，待硫酸烟白烟冒尽，加入王水 (1+1) 5 mL，加热浸取 5 min 后，取下冷却，转入 100 mL 带塞的聚乙烯试管中定容，上机测试，见表 2-5：

表 2-5 高温去除硫酸根方法测试结果 (μg/g)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
CGL003	测定值	45.9	16.9	210	9.68	309	73.3
	推荐值	0.005 %	15	180±40	19.86	0.025 %	70±10
GBW(E) 070030	测定值		660	743			
	推荐值		650±90	740±60			

从表 5 中可以看出，各元素相对偏差 RE 除 Co 外，均在设计要
求范围内，满足规范要求。又进行了加标实验，回收率满足规范要

求。实验了基体接近的土壤样品，测定值亦满足规范要求。见表 2-6。

表 2-6 土壤样品测定数据 ($\mu\text{g/g}$)

石墨矿		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
GBW07446 (GSS-17)	测定值	12.8	17.5	32.8	4.79	25.8	9.84
	推荐值	12.6	17.4	29	5	25	9.6
GBW07448 (GSS-19)	测定值	16.0	18.8	54.9	9.1	45.6	21.1
	推荐值	16.0	18.7	52	9.7	49	21
GBW07455 (GSS-26)	测定值	19.0	21.3	62.3	10.2	55.7	25.6
	推荐值	19.1	21	62	11.2	61	26
GBW07457 (GSS-28)	测定值	36.9	58.6	136	16.5	91.0	44.0
	推荐值	38	61	134	18.2	94	43

最终样品前处理方法为：微波消解石墨样品后，溶液置于聚四氟乙烯烧杯中，置于控温电热板上，升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，将硫酸挥发尽，消除硫酸干扰，ICP-MS 测定各元素。

实验方法 6 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧与微波消解结果的比对

对蒙古国标准物质 CGL003 采取 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灰化、ICP-MS 测定进行进一步验证：重复称取 CGL003 石墨样品 8 次，GSS16、GSS19 各两次置于磁坩埚中灰化。提前恒重坩埚，以计算原样中 Co 量。

灰化：称取 1.000 g 样品于恒重的 5 mL 瓷坩埚中，低温置于马弗炉中于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2.5 h，至样品灰化完全后取出冷却至室温。

四酸消解：称取灰化后的样品 0.1000g 于聚四氟乙烯坩埚中，依次加入 5 mLHCl、5 mLHNO₃、8 mLHF、2 mLHC104 于坩埚中，盖上坩埚盖置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板保温 2 h 后，揭掉坩埚盖升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至白烟冒尽，以加入 5 mL 王水 (1+1) 浸提溶液，冷却后以水定容至 50 mL 比色管，摇匀，静置 2 h。

测定：ICP-MS 进行测定。对比结果见表 2-7：

表 2-7 高温灼烧与微波消解对比

	CGL003								GSS16	GSS19	GSS16	GSS19
测定值	7.86	7.88	7.84	7.98	8.10	7.97	8.12	8.00	11.2	7.90	11.1	8.01

μg/g												
推荐值									13.6	9.7	13.6	9.7
									1.2127			1.1985
乘系数	9.48	9.49	9.46	9.63	9.76	9.61	9.79	9.64				
微波消解	9.51											

经过 1000℃ 高温灼烧，钴有挥发损耗，如校正，系数为：

GSS16: 1.2127; GSS19: 1.1985, 平均为: 1.2056。Co 测定值乘以此系数，结果列于上表，可看出，与微波消解无显著性差异。经两种前处理方法比对验证，表明该标准物质 Co 定值有误。

(3) 试剂空白选择

试剂空白的高低对重金属元素分析的方法检出限起着决定性的作用。用等离子质谱法对试剂空白进行检查，空白主要来自于各种酸的加入，不同级别试剂中重金属的空白值见表 2-8。

表 2-8 试剂中元素的空白值比较

试剂名称	级别	WB/ (μg/g)					
		Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni
盐酸	优级纯	0.69	0.59	5.73	0.0030	0.64	0.48
盐酸	UP 级	0.033	0.074	0.17	0.0020	0.055	0.028
硝酸	分析纯	4.12	1.17	14.4	0.021	1.30	2.80
硝酸	UP 级	0.011	0.040	0.087	0.0032	0.20	0.078
氢氟酸	优级纯	1.28	0.39	2.18	0.011	0.53	0.69
氢氟酸	UP 级	0.12	0.097	0.41	0.020	0.092	0.088
高氯酸	优级纯	3.12	0.72	2.66	0.045	0.87	1.01
高氯酸	色谱纯	0.17	0.38	1.12	0.0092	0.51	0.073
硫酸	优级纯	3.12	0.58	3.28	0.019	2.35	3.46
硫酸	UP 级	0.10	0.23	0.36	0.0062	0.14	0.085

UP 级：电子化学试剂纯度等级，分为 UP-S 级、UP 级、EL 级三个等级。UP 级：金属杂质含量小于 10ppb，经过 0.2 微米孔径过滤器过滤，控制 0.5 微米粒子，在 100 级净化环境中灌装。

数据表明：UP 级试剂空白值远低于优级纯化学试剂空白值，本研究选用 UP 级试剂进行样品前处理，等离子质谱法测定。

(4) 测量条件的确定（仪器参考工作条件的选择）

(I) 仪器工作条件

表 2-9 ICP-MS 测定条件

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

(II) 内标元素选择

表 2-10 待测元素同位素和内标元素选择

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

由于石墨矿样品元素含量复杂，在测定过程中优先选择待测样品含量低的元素作为内标元素，必要时可通过适当提高内标元素浓度保证内标稳定性。

(5) 共存离子的影响及校正

经过微波消解分解绝大部分碳元素，但仍存在大量硅、铝、铁等元素，对痕量的金属元素测定来说，仪器的质谱干扰和非质谱干扰，仍是等离子质谱分析中的一个问题，为了解决这些干扰问题，利用仪器性能对部分质谱干扰进行了扣除。

因在样品处理过程中硫酸的使用，建议采用碰撞/反应模式消除干扰。

表 2-11 推荐干扰方程

同位素	推荐校对方程
²⁰⁸ Pb	$[^{208}\text{Pb}] = [^{206}\text{Pb}] + [^{207}\text{Pb}] + [^{208}\text{Pb}]$

(6) 方法检出限与测定范围

本方法各元素的检出限列于以下表。

表 2-12 方法的检出限和测定限

元素	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		标准偏差 s	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	测定值(n=12)	平均值		检出限 3s	测定限 10s
Cu	0.20 0.14 0.15 0.21 0.14 0.15 0.15 0.12 0.18 0.26 0.13 0.15	0.16	0.040	0.12	0.40
Pb	0.30 0.33 0.33 0.33 0.33 0.32 0.33 0.31 0.34 0.32 0.32 0.30	0.32	0.013	0.038	0.13
Zn	1.82 1.18 1.08 1.16 1.10 1.42 1.13 0.99 1.17 1.07 1.69 1.81	1.30	0.30	0.91	3.0
Co	0.015 0.017 0.020 0.017 0.014 0.016 0.018 0.016 0.010 0.011 0.0080 0.010	0.014	0.0037	0.011	0.037
Cr	0.74 0.80 0.81 0.80 0.82 0.81 0.81 0.68 0.79 0.74 0.77 0.80	0.78	0.042	0.13	0.42
Ni	0.10 0.081 0.086 0.14 0.081 0.087 0.13 0.074 0.077 0.14 0.071 0.082	0.10	0.026	0.077	0.26

方法检出限：全流程空白溶液（0.1000 克样品定容 100mL）12 次测定结果的 3 倍标准偏差。

方法测定限：全流程空白溶液（0.1000 克样品定容 100mL）12 次测定结果的 10 倍标准偏差。

测定范围

测定下限：

10s 为测定下限（HJ168 规定：4 倍的检出限, 相当于：
2.602*4=10.4s）。

表 2-13 方法的检出限和测定范围

分析元素	分析检出限	测定范围 μg/g	分析元素	分析检出限	测定范围 μg/g
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

测定上限：按校准溶液最高点推算：按称取 0.1000g，定容 100mL。

以 Cu 为例： $100\text{ mL} \times 1000\text{ng/mL} \times 10^{-3} / 0.1000\text{g} = 1000\mu\text{g/g}$ 。

(7) 方法的精密度和准确度

对石墨国家标准物质 4 个及国外标准物质 2 个(GBW03118, GBW03119, GBW003120, GBW(E) 070030, CGL003 和 CND-GR-2) 平行测定 12 次，考察方法的精密度和准确度。由表 2-14 可以看出，本方法的测定值与推荐值基本一致，平均值与该标准物质的推荐值相对偏差 RE 在 20%以内，相对标准偏差（RSD）均在 17.5%以内。

表 2-14 方法的精密度和准确度 (n=12)

元素	标准物质	测定值 / 10^{-6}	平均值 / 10^{-6}	推荐值 / 10^{-9}	准确度	精密度 RSD%
					RE%	
Cu	GBW 03118	38.5 38.6 38.1 37.6 39.3 37.0 37.1 37.9 37.4 37.1 37.4 37.7	37.8			1.88
	GBW 03119	83.5 84.7 84.0 84.9 83.2 81.7 80.5 88.9 83.2 81.7 85.2 86.9	84.8			2.79
	GBW 03120	23.0 21.7 22.5 21.6 22.0 24.1 22.6 23.1 21.2 23.4 20.9 23.5	22.5			4.39
	GBW(E) 070030	98.1 100 103 101 98.5 98.2 96.2 99.0 102 112 104 97.2	101			4.21
	CGL 003	45.8 42.6 47.3 46.8 45.1 46.8 44.7 47.9 48.2 44.3 46.6 47.0	46.1	0.005%	-7.8	3.57

	CND-GR-2	79.7 80.8 74.3 78.3 80.4 73.8 85.6 82.2 80.1 75.3 77.8 81.5	79.2			4.36
Pb	GBW 03118	21.2 20.0 22.3 23.5 18.8 20.8 19.3 21.3 18.2 20.9 23.4 21.0	20.9			7.98
	GBW 03119	24.5 26.1 27.2 23.6 25.2 26.2 25.9 27.2 26.5 25.5 24.6 26.8	25.8			4.41
	GBW 03120	18.9 20.8 17.9 20.3 19.0 18.0 21.6 19.8 19.0 22.0 17.5 18.4	19.4			7.62
	GBW(E) 070030	664 682 671 659 702 660 641 713 687 670 656 711	676	650	4.0	3.40
	CGL 003	17.1 18.4 18.0 17.9 17.0 16.4 16.0 16.9 17.4 17.9 16.9 16.5	17.2	15.0	14.7	4.26
	CND-GR-2	31.1 34.0 38.5 35.9 33.2 33.2 36.5 36.1 34.6 36.9 32.2 35.2	34.8			6.15
Zn	GBW 03118	106 113 108 107 105 109 99.5 111 103 94.8 102 109	106			4.79
	GBW 03119	104 111 102 105 103 95.7 102 106 107 102 100 96.7	103			4.06
	GBW 03120	42.5 43.1 44.0 41.3 47.1 45.0 44.4 44.5 46.1 42.1 45.7 40.3	43.8			4.64
	GBW(E) 070030	748 801 796 761 793 756 775 743 793 780 774 771	774	740	4.6	2.47
	CGL 003	222 216 227 210 229 220 231 225 239 241 203 225	224	220	1.8	4.92
	CND-GR-2	198 212 202 218 207 205 219 199 214 219 227 222	212			4.47
Co	GBW 03118	22.7 23.0 23.7 23.3 22.2 20.6 21.3 20.1 21.7 20.6 21.9 21.1	21.9			5.26
	GBW 03119	27.8 25.9 24.9 25.2 24.0 26.9 24.9 27.5 26.4 27.0 28.2 26.7	26.3			5.02
	GBW 03120	11.8 12.2 9.81 11.0 10.2 11.5 10.7 9.71 10.4 11.2 10.9 10.1	10.8			7.31
	GBW(E) 070030	14.1 14.4 13.0 14.5 13.5 13.0 13.3 13.9 14.7 14.0 13.7 14.9	13.9			4.59
	CGL 003	9.31 9.43 9.69 9.88 9.00 9.98 9.57 10.1 9.01 9.72 9.27 9.14	9.51			4.00
	CND-GR-2	7.33 7.21 7.41 7.13 7.09 6.81 6.90 6.99 6.83 7.20 6.65 6.38	6.99			4.24
Cr	GBW 03118	115 103 110 100 92.5 108 109 99.4 98.7 99.3 103 106	104			6.09
	GBW 03119	129 123 105 109 113 127 131 117 124 114 121 128	120			6.95
	GBW 03120	13.7 14.8 13.1 15.4 15.6 15.3 14.0 14.2 14.7 15.1 13.4 13.8	14.4			5.76
	GBW(E) 070030	233 239 219 226 223 211 240 236 207 217 225 215	224			4.88

	CGL 003	319 334 318 301 306 327 299 308 320 323 296 313	314	297	5.7	3.80
	CND-GR-2	93.9 92.7 83.0 86.2 90.5 84.5 89.7 86.2 94.7 93.1 88.3 91.0	89.5			4.31
Ni	GBW 03118	70.0 69.0 60.9 68.5 62.9 63.1 67.9 64.3 66.9 63.5 65.4 62.2	65.4			4.59
	GBW 03119	105 96.7 96.0 95.00 103 100 101 97.4 109 98.0 99.7 107	101			4.44
	GBW 03120	18.9 19.8 20.9 19.3 18.5 19.6 19.3 19.0 18.5 19.8 21.9 20.2	19.7			5.07
	GBW(E) 070030	83.2 81.1 79.0 82.7 80.9 76.4 82.3 84.2 80.9 79.7 80.7 77.5	80.7			2.86
	CGL 003	75.4 74.9 71.6 76.5 78.8 69.4 71.2 73.3 79.6 69.9 68.7 74.6	73.7	70	5.3	4.91
	CND-GR-2	51.0 50.0 48.7 49.3 53.7 52.5 52.0 47.4 54.7 49.1 54.1 50.9	51.1			4.58

由表 2-14 可以看出，本方法的测定值与推荐值基本一致，平均值与该标准物质的推荐值之间的相对偏差 RE 均在 20%以内。Cu 元素的精密度 (RSD) 为 1.88%~4.39%、Pb 元素的精密度 (RSD) 为 3.40%~7.98%，Zn 元素的精密度 (RSD) 为 2.47%~4.92%，Co 元素的精密度 (RSD) 为 4.00%~7.91%，Cr 元素的精密度 (RSD) 为 3.80%~6.95%，Ni 元素的精密度 (RSD) 为 2.86%~5.07%。Cu 元素的准确度 (RE) 为 -7.8%、Pb 元素的准确度 (RE) 为 4.00%~14.7%、Zn 元素准确度 (RE) 为 1.8%~4.6%，Cr 元素的准确度 (RE) 为 5.7%、Ni 元素的准确度 (RE) 为 5.3%。满足设计书的分析要求。为进一步验证方法准确度，取样品 GBW03118、GBW (E) 070030、CGL003 进行加标回收实验，加标回收率为：Cu 元素的加标回收率为 92.3%~101%、Pb 元素的加标回收率为 96.6%~112%，Zn 元素的加标回收率为 105%~113%，Co 元素的加标回收率为 95.8%~99.1%，Cr 元素的加标回收率为 97.6%~108%，Ni 元素的加标回收率为 95.5%~102%，满足相关质量规范要求。

2.主要内容论据（试验、统计数据）

方法精密度协作试验

(1) 方法精密度协作试验样品的选择

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，而是从已发布的国家及国外标准物质中选取；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不少于6件；试验样品包含晶质石墨与非晶质二种石墨样品类型。

方法精密度协作试验的样品为国家与国外标准样品。

本方法选择的试样样品分别为 1. GBW03118、2. GBW03119、3. GBW03120、4. GBW(E) 070030、5. 蒙古国 CGL 003、6. 加拿大 CND-GR-2。协作实验样品以盲样形式发出。

(2) 方法精密度、准确度试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2-2004《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/T6379.4-2006《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 6379.4-2006）的要求，邀请了8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4次独立测定。因部分实验室未配置高温高压微波消解仪，样品在我中心由各实验室派专人消解，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。

协作实验室为：1. 陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）；2. 新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）；3. 山西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）；4. 山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）；5. 江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）；6. 河南省岩

石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）；7. 冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心；8. 黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）。

(3) 方法精密度协作试验数据统计分析

采用国家地质实验测试中心开发的“地质分析标准方法信息管理系统”对8家实验室提供的精密度协作试验数据进行统计分析。铜、铅、锌、钴、铬、镍6元素分析精密度协作实验数据汇总分别见表2-15-1、表2-15-2、表2-15-3、表2-15-4、表2-15-5、表2-15-6。实验室测定6元素的单元平均值分别见表2-16-1、表2-16-2、表2-16-3、表2-16-4、表2-16-5、表2-16-6。标准差分别见表2-17-1、表2-17-2、表2-17-3、表2-17-4、表2-17-5、表2-17-6。

表 2-15-1Cu 元素精密度协作实验数据汇总表

单位：μg/g

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	38.4	85.4	22.7	101	46.2	78.8
实验室编号	测定值					
1	38.5	83.5	23.0	98.1	45.8	74.3
	38.9	84.7	21.7	101	44.7	75.3
	39.6	84.0	22.5	104	47.3	79.7
	39.3	84.9	21.8	100	46.8	80.8
2	37.1	78.9	22.5	103	45.1	78.3
	37.4	83.2	24.1	103	46.8	79.3
	36.1	81.7	22.6	101	44.7	79.3
	36.1	80.5	23.1	97.6	47.9	74.3
3	37.1	88.9	22.5	103	48.0	78.3
	37.4	83.2	24.1	103	47.7	79.3
	36.1	81.7	22.6	101	47.2	79.3
	36.6	85.2	23.5	98.5	47.0	79.1
4	38.6	86.9	20.9	98.2	45.6	80.4
	37.6	85.2	21.6	96.2	45.6	79.5
	37.0	79.8	21.6	99.0	44.9	73.8
	37.9	80.6	21.2	102	45.3	75.9

5	41.3	89.3	23.5	112	45.8	85.6
	39.7	90.6	23.5	104	46.6	82.2
	38.6	83.8	20.7	97.2	45.6	79.2
	37.6	82.2	21.6	97.3	45.0	79.9
6	36.7	81.6	21.7	99.7	48.2	75.9
	37.7	82.6	22.0	101	45.1	77.7
	38.4	82.1	23.9	104	46.8	80.1
	36.1	84.4	23.1	97.6	47.9	75.3
7	38.1	85.4	22.4	99.0	46.2	78.8
	39.1	84.3	21.2	95.1	45.6	77.5
	39.7	90.6	23.5	99.0	46.6	82.6
	39.5	86.4	22.3	94.1	45.6	79.3
8	37.7	85.7	23.4	104	45.1	78.3
	39.8	84.6	20.9	100	44.3	77.8
	36.1	83.9	21.6	104	44.3	81.5
	38.1	86.2	22.4	100	42.6	77.5

表 2-15-2 铅精密度协作实验数据汇总表

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	20.6	26.2	19.6	650	15.0	34.3
实验室编号	测定值					
1	19.7	26.6	19.1	664	17.1	38.0
	21.2	26.1	20.8	682	18.4	34.0
	21.8	27.1	20.1	677	18.0	38.5
	21.4	27.2	20.2	671	17.9	35.5
2	20.0	21.0	18.3	688	16.7	33.2
	22.6	26.4	18.9	689	18.1	35.5
	19.7	26.4	19.0	671	17.9	36.1
	21.7	25.5	18.9	659	17.0	31.7
3	20.0	26.4	17.9	688	16.1	33.2
	23.5	26.4	18.9	690	16.9	36.5
	21.7	25.5	19.0	702	16.4	36.1
	20.6	25.2	18.0	674	16.0	34.6
4	18.8	26.2	21.6	660	16.9	34.6
	20.8	25.6	19.8	646	17.5	36.9
	19.3	26.6	19.0	703	17.4	31.8
	22.2	25.9	20.4	713	17.9	35.0
5	21.5	25.9	18.9	649	16.7	31.1
	21.3	27.2	19.5	687	16.9	31.3
	18.2	27.4	22.0	642	16.5	35.2
	20.9	25.9	19.5	656	18.0	36.2
6	19.5	27.5	17.5	711	16.7	32.2
	23.4	26.5	18.6	689	18.1	35.5

	21.0	25.5	18.8	702	17.0	35.9
	21.1	24.6	18.4	679	17.6	31.7
7	18.9	25.9	19.6	670	16.9	34.3
	18.8	26.8	20.7	673	17.9	36.3
	19.6	27.2	19.5	653	17.6	34.9
	18.5	26.1	20.1	688	17.3	35.4
8	20.0	26.6	20.3	663	16.3	36.5
	22.3	27.2	19.0	660	18.1	35.4
	19.5	26.3	19.2	668	16.4	34.8
	19.9	24.5	18.9	641	16.4	35.0

表 2-15-3 锌元素精密度协作实验数据汇总表

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	107	102	43.5	766	220	213
实验室编号	测定值					
1	106	104	42.5	748	222	198
	113	111	42.6	766	230	212
	108	104	44.0	776	227	202
	107	102	41.3	760	239	218
2	105	107	42.5	793	225	221
	107	102	43.4	780	228	209
	107	105	45.0	771	221	225
	109	104	47.1	763	229	199
3	105	107	42.5	793	239	221
	107	102	43.4	782	241	219
	109	105	45.0	774	241	227
	104	101	44.4	771	227	222
4	108	102	42.3	750	231	205
	104	98.7	44.5	743	225	214
	105	101	41.9	747	221	199
	104	99.8	42.1	766	222	201
5	111	101	43.1	801	220	211
	107	105	43.7	791	229	211
	108	100	43.1	761	232	215
	103	96.7	45.1	751	216	207
6	103	96.7	42.1	756	204	205
	104	103	43.3	775	203	205
	108	99.9	46.1	783	225	219
	94.8	103	45.7	763	228	199
7	107	102	43.8	766	223	213
	108	105	42.6	763	229	223
	106	100	42.5	746	225	210
	106	103	43.1	755	224	215
8	102	97.7	40.3	780	218	211
	109	95.7	41.4	774	217	208
	99.5	102	43.1	796	227	221

	99.8	106	42.6	767	210	203
--	------	-----	------	-----	-----	-----

表 2-15-4 钴元素精密度协作实验数据汇总表

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	22.5	26.5	10.9	14.1	9.39	7.18
实验室编号	测定值					
1	23.1	27.8	10.8	14.1	9.75	7.33
	23.0	27.7	12.2	14.4	9.43	7.21
	23.7	27.7	11.0	14.7	9.86	7.41
	23.3	27.7	11.0	14.6	9.88	7.16
2	21.7	24.0	10.2	13.0	9.65	6.69
	20.6	25.9	9.92	13.5	9.98	6.83
	21.3	24.9	10.7	13.5	9.32	6.81
	20.1	25.2	9.79	14.3	10.1	6.90
3	21.7	24.0	10.2	13.0	9.01	6.99
	20.6	25.7	9.92	13.5	9.35	6.83
	22.1	26.9	10.7	13.5	9.27	6.81
	21.1	24.9	11.5	14.7	9.14	6.89
4	22.9	26.7	10.8	14.0	9.68	7.34
	21.7	26.4	10.5	13.7	9.81	7.24
	22.4	27.0	10.8	14.3	9.61	7.16
	22.9	27.1	10.3	14.8	9.72	7.26
5	23.7	27.1	10.9	14.6	9.33	7.29
	23.7	28.2	11.3	14.9	9.63	7.38
	22.9	26.7	10.9	13.9	9.68	7.37
	21.9	26.1	10.1	13.7	9.31	7.22
6	20.6	27.7	9.94	14.4	9.00	7.20
	20.1	27.5	10.7	14.6	9.65	6.65
	21.3	25.9	9.71	13.5	9.98	6.38
	22.2	27.8	9.79	13.3	10.1	6.73
7	22.3	26.5	10.7	13.9	9.57	7.18
	23.3	27.7	11.2	14.5	9.73	7.28
	23.7	28.2	11.3	14.9	9.74	7.38
	22.6	27.8	11.3	14.1	9.37	7.19
8	23.3	28.2	10.4	14.7	9.69	7.09
	23.2	27.6	9.81	14.2	9.74	7.24
	22.7	26.2	10.41	13.8	9.33	6.92
	22.1	27.5	11.77	13.3	9.03	7.13

表 2-15-5 铬元素精密度协作实验数据汇总表

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	106	120	14.2	219	297	89.8
实验室编号	测定值					

号						
1	113	128	13.2	233	322	92.7
	111	127	13.7	238	325	93.9
	115	129	13.6	233	313	92.7
	113	129	13.1	239	319	93.8
2	113	123	15.4	213	321	86.2
	111	105	15.6	207	318	86.3
	100	109	15.3	223	301	84.5
	92.5	113	14.0	211	325	89.7
3	108	114	15.4	223	317	86.2
	99.7	123	15.6	208	306	86.3
	112	125	15.3	207	327	84.5
	103	115	14.3	216	299	88.3
4	110	123	14.8	225	318	92.2
	105	121	14.4	217	322	92.3
	104	119	14.3	223	316	91.0
	105	118	14.0	229	309	91.4
5	112	119	14.1	225	299	88.9
	112	124	14.2	229	308	89.5
	109	114	13.8	224	320	93.1
	104	125	14.7	211	323	90.5
6	99.4	115	14.1	225	301	92.6
	98.7	121	14.3	215	296	93.1
	99.3	117	14.5	219	298	83.2
	103	121	15.1	226	321	83.0
7	106	120	14.4	219	320	89.8
	113	128	13.4	238	334	93.3
	107	121	14.6	219	308	89.5
	111	121	14.3	226	315	89.9
8	113	128	13.8	233	321	92.4
	112	127	13.8	224	321	91.7
	112	131	15.4	240	313	94.7
	111	128	14.8	236	334	93.2

表 2-15-6 镍元素精密度协作实验数据汇总表

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
推荐值	66.9	101	19.3	80.7	70	50.9
实验室编号	测定值					
1	68.2	105	19.3	80.2	72.6	51.0
	68.2	104	19.8	81.6	71.7	50.0
	70.0	104	19.3	83.2	74.9	50.8
	69.0	105	18.9	81.3	73.8	48.7
2	60.9	96.7	19.6	79.0	71.8	53.7
	64.3	96.0	19.7	81.8	72.9	51.8
	62.9	97.6	19.3	80.9	69.4	51.3

	62.7	95.0	18.5	76.4	73.6	47.4
3	67.9	96.7	19.6	79.0	73.9	54.7
	64.3	96.0	19.7	81.8	74.6	51.8
	62.7	97.6	19.3	80.9	73.5	51.3
	63.5	103.0	19.1	79.7	73.6	50.2
4	68.8	102	19.1	80.7	73.3	52.5
	66.4	101	21.7	78.7	79.6	49.3
	62.2	95.4	20.2	76.8	69.9	52.5
	63.9	96.2	18.5	78.5	68.7	49.3
5	69.9	101	18.7	82.3	68.9	50.1
	69.3	104	19.2	82.7	71.2	49.8
	67.8	109	18.8	81.1	74.3	53.0
	66.5	98.0	21.9	77.9	78.8	49.1
6	63.1	100	20.5	79.1	71.8	54.1
	64.3	99.7	19.3	80.8	72.9	50.9
	62.7	101	19.1	82.6	73.6	52.0
	65.5	95.0	18.8	76.4	69.4	49.7
7	66.9	101	20.4	80.7	73.5	50.9
	68.9	104	19.3	81.6	76.5	50.1
	69.3	102	19.2	79.7	71.2	49.6
	67.2	101	19.6	82.7	72.1	50.6
8	69.8	107	19.0	84.2	67.5	51.5
	68.5	106	18.5	82.5	68.5	56.6
	66.3	100	19.8	80.2	71.2	52.1
	65.4	97.4	20.9	87.5	69.1	51.9

表 2-16-1 测定实验室铜元素的单元平均值

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室编号	水平 j					
		38.4	85.4	22.7	101	46.2
1	39.1	84.3	22.3	100.8	46.2	77.5
2	37.2	82.7	22.7	101.2	47.0	77.3
3	37.8	83.1	21.3	101.4	45.4	77.4
4	36.8	84.8	23.2	98.9	47.5	79.0
5	39.1	86.7	22.4	102.6	46.0	79.6
6	36.7	81.1	23.1	100.6	46.1	77.8
7	37.9	85.1	22.1	96.8	44.1	78.8
8	39.3	86.5	22.3	102.0	45.8	81.8
平均值	38.0	84.3	22.4	100.5	46.0	78.6

表 2-16-2 测定实验室铅元素的单元平均值

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室编号	水平 j					
		20.6	26.2	19.6	650	15.0
1	21.0	26.8	20.1	673.5	17.9	36.5
2	21.0	26.0	18.3	695.3	17.4	33.8
3	21.5	26.1	20.2	680.5	17.4	34.6
4	20.3	25.9	18.5	688.5	16.4	35.1
5	20.5	26.5	20.0	671.0	17.4	35.2
6	21.3	25.5	18.8	676.9	17.4	34.1

7	19.0	26.2	19.4	658.0	16.8	35.4
8	20.4	26.6	20.0	658.8	17.0	33.5
平均值	20.6	26.2	19.4	675.3	17.2	34.8

表 2-16-3 测定实验室锌元素的单元平均值

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室编号	水平 j					
	107	102	43.5	766	220	213
1	108.5	105.3	42.6	762.5	229.5	207.5
2	102.5	100.7	44.3	769.3	215.0	207.0
3	105.3	100.4	42.7	751.5	224.8	204.8
4	106.3	103.8	43.8	780.0	237.0	222.3
5	106.8	102.5	43.0	757.5	225.3	215.3
6	107.0	104.5	44.5	776.8	225.8	213.5
7	102.6	100.4	41.9	779.3	218.0	210.8
8	107.3	100.7	43.8	776.0	224.3	211.0
平均值	105.8	102.3	43.3	769.1	224.9	211.5

表 2-16-4 测定实验室钴元素的单元平均值

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室编号	水平 j					
	22.5	26.5	10.9	14.1	9.39	7.18
1	23.3	27.7	11.3	14.5	9.73	7.28
2	21.1	27.2	10.0	14.0	9.68	6.74
3	22.5	26.8	10.6	14.1	9.71	7.25
4	21.4	25.4	10.6	13.7	9.19	6.88
5	23.0	27.6	11.1	14.4	9.60	7.26
6	20.9	25.0	10.2	13.6	9.76	6.81
7	22.8	27.4	10.6	14.0	9.45	7.10
8	23.1	27.0	10.8	14.3	9.49	7.32
平均值	22.2	26.8	10.6	14.0	9.58	7.08

表 2-16-5 测定实验室铬元素的单元平均值

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室编号	水平 j					
	106	120	14.2	219	297	89.8
1	113.0	128.3	13.4	235.8	319.8	93.3
2	100.1	118.5	14.5	221.3	304.0	88.0
3	106.0	120.3	14.4	223.5	316.3	91.7
4	105.7	119.3	15.2	213.5	312.3	86.3
5	109.3	122.5	14.2	225.5	319.3	90.6
6	104.1	112.5	15.1	213.5	316.3	86.7
7	112.0	128.5	14.5	233.3	322.3	93.0
8	109.3	120.5	14.2	222.3	312.5	90.5
平均值	107.4	121.3	14.4	223.6	315.3	90.0

表 2-16-6 测定实验室镍元素的单元平均值

单位：μg/g

实验室编号	水平 j					
	66.9	101	19.3	80.7	70	50.9
1	68.9	104.5	19.3	81.6	73.3	50.1
2	63.9	98.9	19.4	79.7	71.9	51.7
3	65.3	98.7	19.9	78.7	72.9	50.9
4	64.6	98.3	19.4	80.4	73.9	52.0
5	68.1	102.0	17.9	81.2	73.3	50.3
6	62.7	96.3	19.3	79.5	71.9	51.1
7	67.5	102.6	19.6	83.6	69.1	53.0
8	68.4	103.0	19.7	81.0	73.3	50.5
平均值	66.2	100.5	19.3	80.7	72.4	51.2

表 2-17-1 测定实验室铜元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.48	0.65	0.61	2.46	1.15	3.21
2	1.02	1.22	1.01	2.55	1.40	2.16
3	0.67	3.46	0.34	2.14	0.33	3.09
4	0.57	3.12	0.76	2.41	0.46	0.48
5	0.71	2.75	0.94	7.01	0.49	2.17
6	0.68	1.82	0.73	2.68	1.49	2.38
7	1.52	1.04	1.08	2.57	1.05	1.85
8	1.59	4.10	1.41	2.31	0.66	2.91

表 2-17-2 测定实验室铅元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.92	0.51	0.71	7.77	0.55	2.12
2	1.38	2.59	0.57	14.10	0.62	2.18
3	1.54	0.62	1.10	32.52	0.41	2.11
4	1.54	0.43	0.58	11.48	0.40	1.51
5	1.54	0.81	0.55	14.35	0.43	0.85
6	1.61	1.25	0.32	14.29	0.68	2.04
7	0.47	0.61	0.65	11.80	0.87	0.76
8	1.27	1.16	1.38	20.32	0.67	2.67

表 2-17-3 测定实验室锌元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	3.11	3.95	1.11	11.7	7.14	9.15
2	5.54	3.01	1.92	12.1	13.3	8.49
3	1.89	1.43	1.21	10.1	4.50	6.65
4	2.22	2.75	1.10	9.8	6.73	3.40
5	0.96	2.08	0.59	9.0	2.63	5.56
6	1.63	2.08	2.02	12.9	3.59	11.8
7	4.43	4.59	1.26	12.4	6.98	7.59
8	3.30	3.42	0.94	23.8	7.50	3.27

表 2-17-4 测定实验室钴元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.31	0.05	0.64	0.27	0.21	0.11
2	0.91	0.89	0.45	0.65	0.49	0.34
3	0.57	0.32	0.25	0.63	0.083	0.074
4	0.66	1.23	0.69	0.72	0.15	0.081
5	0.64	0.73	0.29	0.44	0.17	0.093
6	0.71	0.79	0.40	0.54	0.35	0.087
7	0.55	0.84	0.85	0.59	0.33	0.13
8	0.85	0.89	0.50	0.57	0.20	0.075

表 2-17-5 测定实验室铬元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.63	0.96	0.29	3.20	5.12	0.67
2	1.96	3.00	0.43	5.19	11.5	5.63
3	2.71	2.22	0.33	5.00	5.44	0.63
4	5.42	5.56	0.58	7.51	12.3	1.55
5	3.30	3.70	0.53	8.96	11.0	1.79
6	9.63	7.72	0.73	6.81	10.6	2.18
7	0.82	1.73	0.79	6.80	8.69	1.29
8	3.78	5.07	0.37	7.81	11.1	1.86

表 2-17-6 测定实验室镍元素单元标准差计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.85	0.58	0.37	1.24	1.40	1.04
2	1.27	2.68	0.75	2.64	1.84	1.87
3	2.89	3.33	1.41	1.60	4.89	1.85
4	2.30	3.19	0.28	1.25	0.50	1.92
5	1.20	1.41	0.28	1.28	2.32	0.57
6	1.40	1.10	0.54	2.39	1.84	2.64
7	2.01	4.65	1.05	3.07	1.56	2.40
8	1.53	4.69	1.52	2.18	4.28	1.75

通过 Grubbs、h 统计量、k 统计量、Cochron 检验，8 家实验室 6 个标准物质的检测结果剔除离群值。6 个石墨矿 6 个元素各实验室统计量见表 2-18-1~表 2-18-6，表 2-19-1~表 2-19-6，表 2-20-1~表 2-20-6，表 2-21-1~表 2-21-6，见图 1-1~图 1-6、2-1~图 2-6。

表 2-18-1 铜元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

1	1.03	0.0030	-0.27	0.14	0.16	-0.73
2	-0.72	-0.83	0.46	0.34	0.98	-0.91
3	-0.20	-0.60	-1.84	0.46	-0.62	-0.81
4	-1.11	0.25	1.31	-0.89	1.44	0.23
5	1.05	1.26	-0.10	1.13	0.0090	0.59
6	-1.23	-1.67	1.14	0.030	0.13	-0.55
7	-0.056	0.43	-0.56	-1.99	-1.86	0.087
8	1.24	1.15	-0.14	0.79	-0.23	2.07
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-18-2 铅元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.53	1.08	0.86	-0.14	1.39	1.75
2	0.50	-2.13	-1.38	1.53	0.31	-0.97
3	1.07	-0.38	1.05	0.40	0.47	-0.21
4	-0.42	-0.04	-1.21	1.01	-1.84	0.32
5	-0.17	0.83	0.76	-0.33	0.47	0.45
6	0.82	-0.13	-0.79	0.12	0.47	-0.67
7	-2.10	0.67	-0.05	-1.32	-0.88	0.66
8	-0.23	0.08	0.76	-1.27	-0.39	-1.33
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-18-3 锌元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.25	1.48	-0.78	-0.61	0.68	-0.72
2	-1.50	-0.80	1.07	0.014	-1.48	-0.81
3	-0.23	-0.93	-0.67	-1.63	-0.028	-1.21
4	0.23	0.74	0.55	1.01	1.80	1.93
5	0.45	0.12	-0.34	-1.07	0.05	0.68
6	0.57	1.11	1.28	0.71	0.12	0.36
7	-1.45	-0.94	-1.59	0.94	-1.04	-0.14
8	0.68	-0.78	0.47	0.64	-0.10	-0.090
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-18-4 钴元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.07	0.95	1.44	1.29	0.80	0.85
2	-1.23	0.46	-1.44	-0.31	0.55	-1.44
3	0.24	0.040	-0.10	0.17	0.67	0.74
4	-0.90	-1.36	-0.15	-1.19	-2.00	-0.84
5	0.76	0.78	1.14	0.97	0.14	0.77
6	-1.36	-1.73	-1.16	-1.51	0.97	-1.15
7	0.60	0.61	-0.10	-0.15	-0.67	0.07
8	0.83	0.26	0.37	0.73	-0.46	1.01
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-18-5 铬元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.30	1.33	-1.85	1.51	0.77	1.20
2	-1.71	-0.53	0.15	-0.29	-1.97	-0.75
3	-0.33	-0.20	-0.07	-0.01	0.16	0.63
4	-0.41	-0.39	1.33	-1.25	-0.53	-1.35
5	0.43	0.23	-0.44	0.24	0.69	0.23
6	-0.77	-1.67	1.20	-1.25	0.16	-1.22
7	1.07	1.38	0.06	1.20	1.21	1.10
8	0.43	-0.15	-0.39	-0.16	-0.49	0.18
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-18-6 镍元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.16	1.39	0.03	0.58	0.53	-1.08
2	-0.98	-0.57	0.20	-0.65	-0.34	0.49
3	-0.36	-0.66	0.96	-1.34	0.28	-0.29
4	-0.67	-0.78	0.20	-0.23	0.95	0.82
5	0.82	0.51	-2.34	0.31	0.58	-0.90
6	-1.49	-1.48	-0.05	-0.78	-0.34	-0.14
7	0.57	0.72	0.41	1.91	-2.21	1.86
8	0.95	0.86	0.58	0.20	0.56	-0.75
5%临界值	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

表 2-19-1 铜元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.48	0.25	0.67	0.73	1.18	1.32
2	1.04	0.48	1.11	0.75	1.44	0.89
3	0.67	1.35	0.37	0.63	0.34	1.28
4	0.58	1.22	0.84	0.71	0.47	0.20
5	0.72	1.08	1.03	2.08	0.50	0.90
6	0.68	0.71	0.80	0.79	1.53	0.98
7	1.54	0.41	1.18	0.76	1.08	0.76
8	1.60	1.60	1.54	0.68	0.68	1.20
5%临界值	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56

表 2-19-2 铅元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.687	0.423	0.884	0.447	0.91	1.123
2	1.036	2.161	0.72	0.812	1.043	1.155
3	1.151	0.517	1.374	1.873	0.687	1.114
4	1.153	0.357	0.728	0.661	0.675	0.798
5	1.151	0.679	0.69	0.827	0.714	0.448
6	1.205	1.047	0.402	0.823	1.136	1.082
7	0.349	0.506	0.81	0.68	1.45	0.402
8	0.95	0.971	1.73	1.17	1.12	1.412
5%临界值	0.687	0.423	0.884	0.447	0.91	1.123

表 2-19-3 锌元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.97	1.28	0.82	0.87	0.99	1.22
2	1.72	0.98	1.43	0.90	1.84	1.13
3	0.59	0.47	0.90	0.75	0.62	0.89
4	0.69	0.90	0.82	0.73	0.93	0.45
5	0.30	0.68	0.44	0.67	0.36	0.74
6	0.51	0.68	1.50	0.96	0.50	1.58
7	1.38	1.49	0.93	0.92	0.96	1.01

8	1.03	1.11	0.70	1.77	1.04	0.44
5%临界值	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56

表 2-19-4 钴元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.46	0.063	1.18	0.47	0.75	0.76
2	1.35	1.12	0.83	1.14	1.78	2.27
3	0.84	0.40	0.45	1.11	0.30	0.49
4	0.98	1.55	1.27	1.28	0.54	0.54
5	0.95	0.92	0.53	0.78	0.62	0.62
6	1.06	0.99	0.74	0.95	1.26	0.58
7	0.82	1.06	1.55	1.05	1.20	0.88
8	1.27	1.11	0.93	1.00	0.70	0.50
5%临界值	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56

表 2-19-5 铬元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.36	0.22	0.55	0.48	0.52	0.27
2	0.44	0.70	0.81	0.78	1.17	2.30
3	0.60	0.52	0.62	0.75	0.55	0.26
4	1.21	1.29	1.08	1.13	1.25	0.63
5	0.74	0.86	0.99	1.35	1.12	0.73
6	2.14	1.80	1.36	1.03	1.08	0.89
7	0.18	0.40	1.47	1.03	0.89	0.53
8	0.84	1.18	0.70	1.18	1.13	0.76
5%临界值	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56

表 2-19-6 镍元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.48	0.19	0.41	0.60	0.51	0.56
2	0.71	0.87	0.83	1.28	0.68	1.00
3	1.61	1.09	1.56	0.77	1.80	0.99
4	1.28	1.04	0.31	0.60	0.18	1.03
5	0.67	0.46	0.31	0.62	0.85	0.31

6	0.78	0.36	0.60	1.16	0.68	1.42
7	1.12	1.51	1.16	1.49	0.58	1.29
8	0.85	1.53	1.68	1.05	1.58	0.94
5%临界值	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56

表 2-20-1 铜元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.24	1.26	1.31	1.13	1.44	2.07
G1:	1.23	1.67	1.84	1.99	1.86	0.91
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-20-2 铅元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.069	1.084	1.052	1.526	1.386	1.749
G1:	2.099	2.126	1.376	1.323	1.844	1.329
1%临界值	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274
5%临界值	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126

表 2-20-3 锌元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.25	1.48	1.28	1.01	1.80	1.93
G1:	1.50	0.94	1.59	1.63	1.48	1.21
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-20-4 钴元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.07	0.95	1.44	1.29	0.97	1.01
G1:	1.36	1.73	1.44	1.51	2.00	1.44
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-20-5 铬元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.30	1.38	1.33	1.51	1.21	1.20
G1:	1.71	1.67	1.85	1.25	1.97	1.35
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-20-6 镍元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.16	1.39	0.96	1.91	0.95	1.86
G1:	1.49	1.48	2.34	1.34	2.21	1.08
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-21-1 铜元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.32	0.32	0.30	0.54	0.29	0.22
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-21-2 铅元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.182	0.584	0.374	0.439	0.263	0.249
1%临界值	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
5%临界值	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

表 2-21-3 锌元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.37	0.28	0.28	0.39	0.42	0.31
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-21-4 钴元素 Cochran 检验计算结果

协作样品 编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.23	0.30	0.30	0.20	0.39	0.64
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-21-5 铬元素 Cochran 检验计算结果

协作样品 编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.57	0.40	0.27	0.23	0.20	0.66
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-21-6 镍元素 Cochran 检验计算结果

协作样品 编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.324	0.291	0.353	0.277	0.405	0.251
1%临界值	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
5%临界值	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

以实验室为组的曼德尔统计量图：

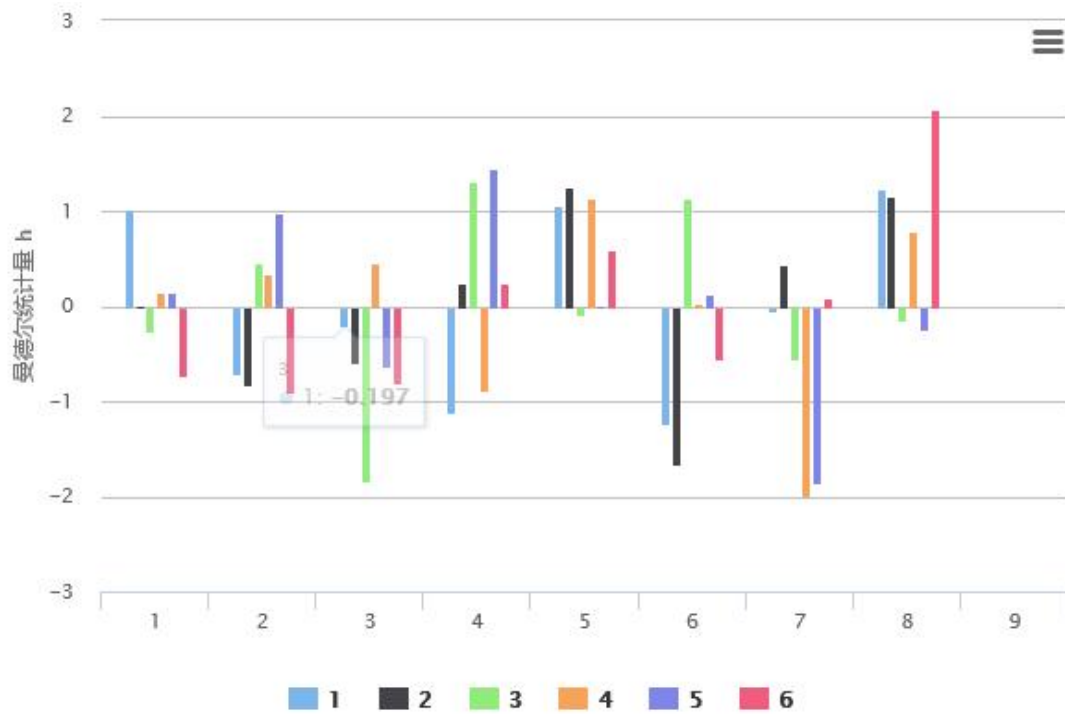


图 1-1 铜的 h 统计量检验图

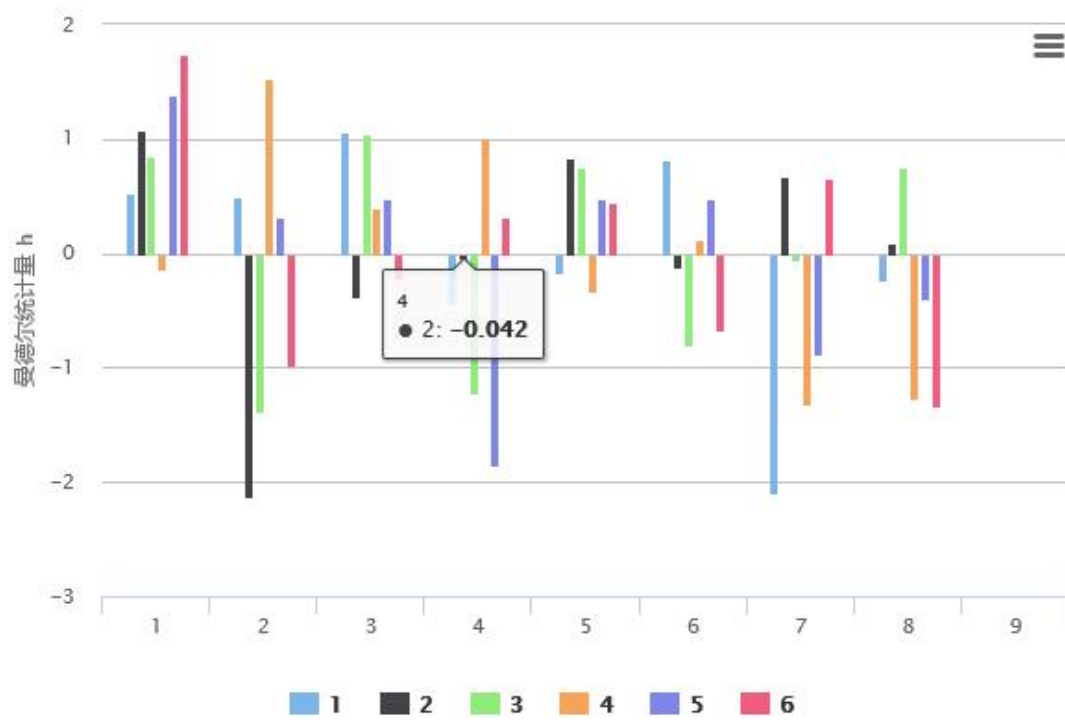


图 1-2 铅的 h 统计量检验图

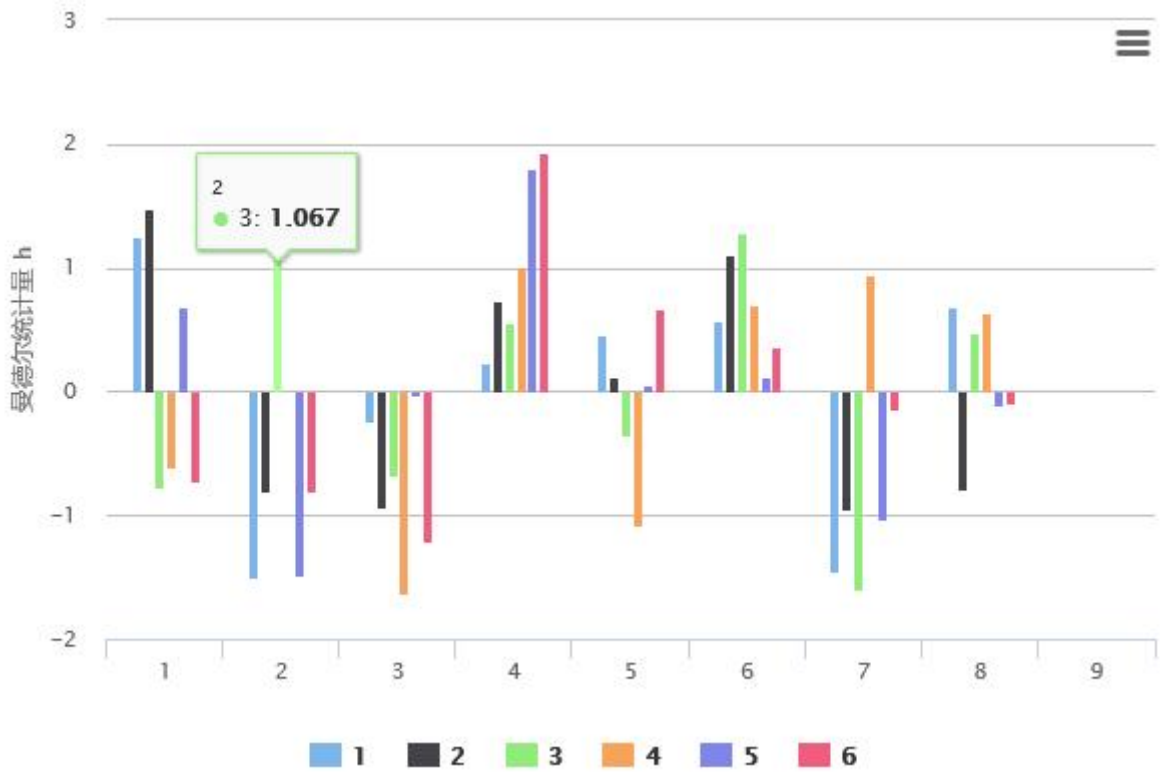


图 1-3 锌的 h 统计量检验图

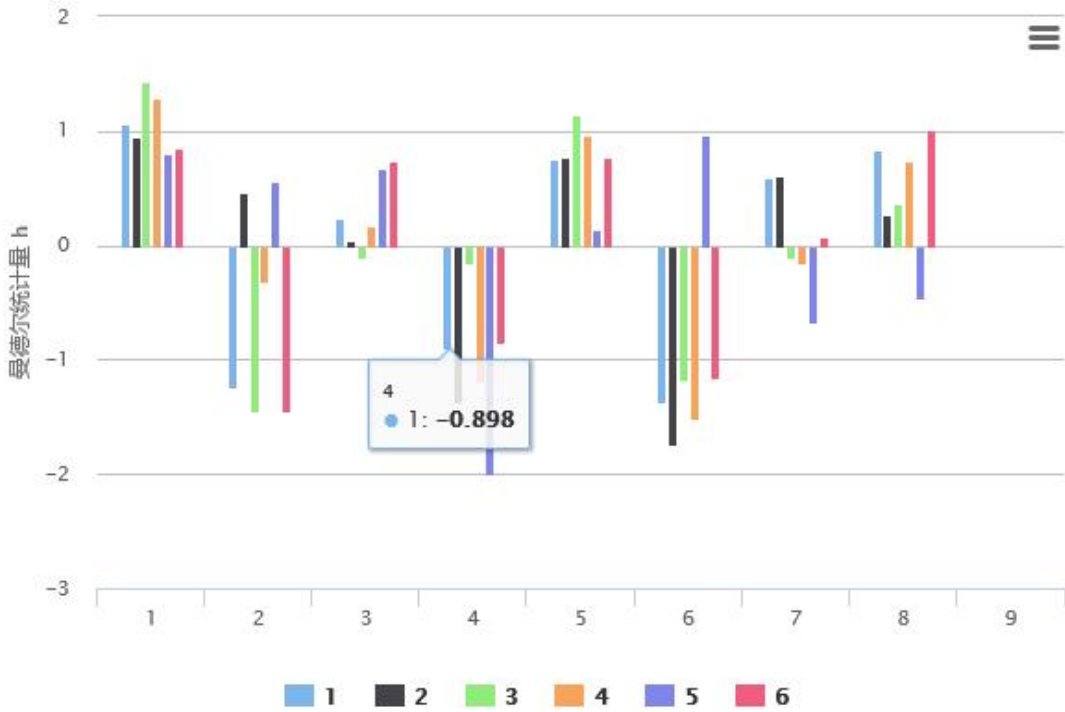


图 1-4 钴的 h 统计量检验图

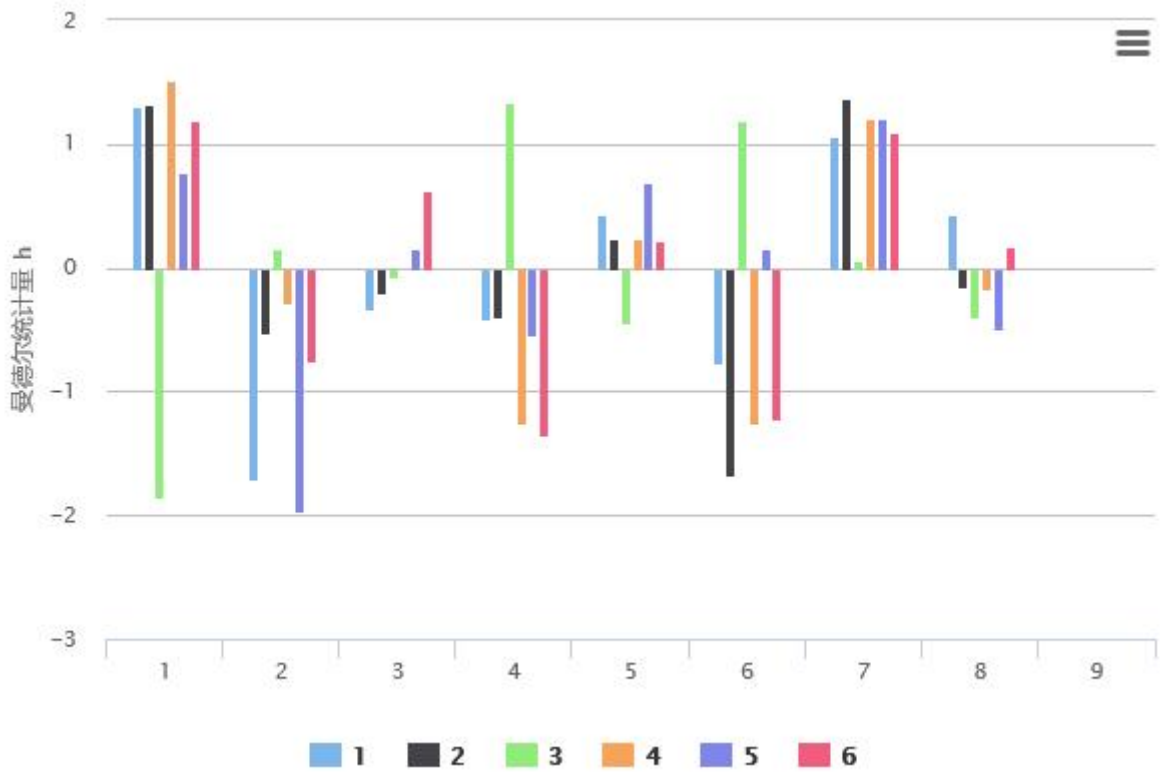


图 1-5 铬的 h 统计量检验图

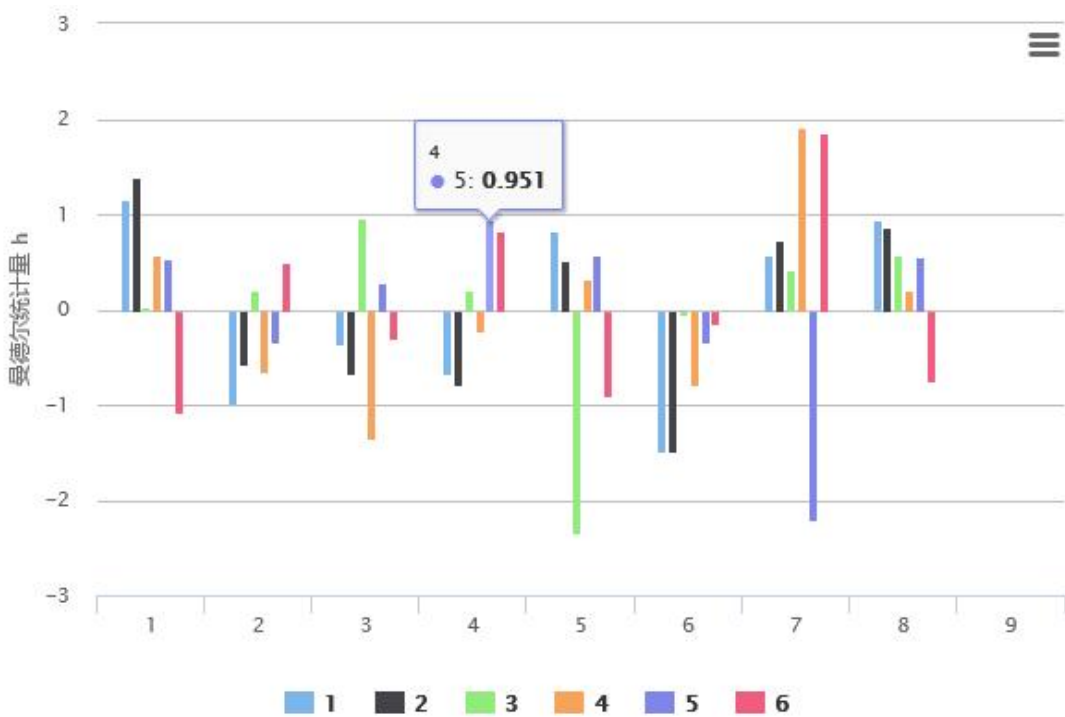


图 1-6 镍的 h 统计量检验图

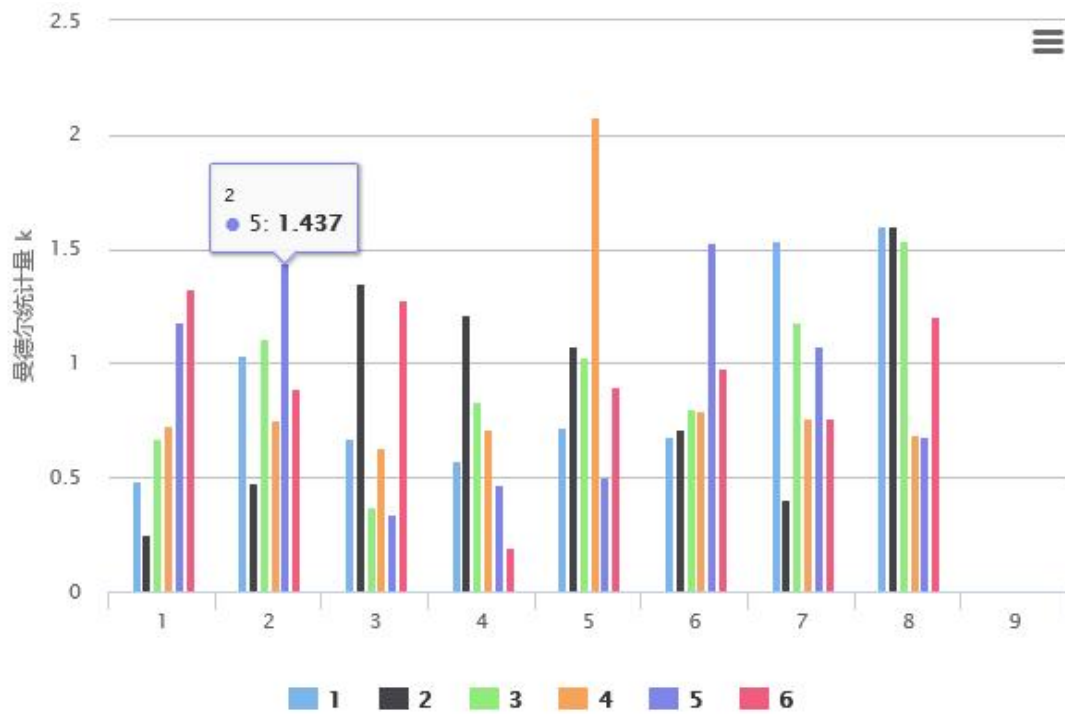


图 2-1 铜的 k 统计量检验图

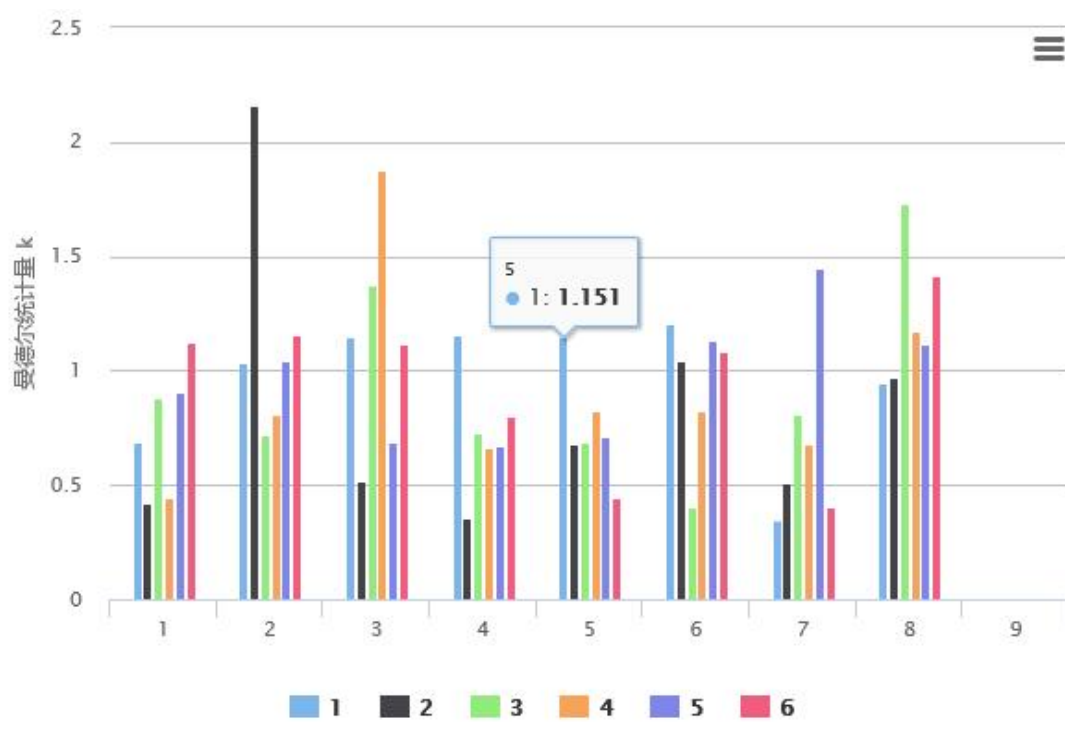


图 2-2 铅的 k 统计量检验图

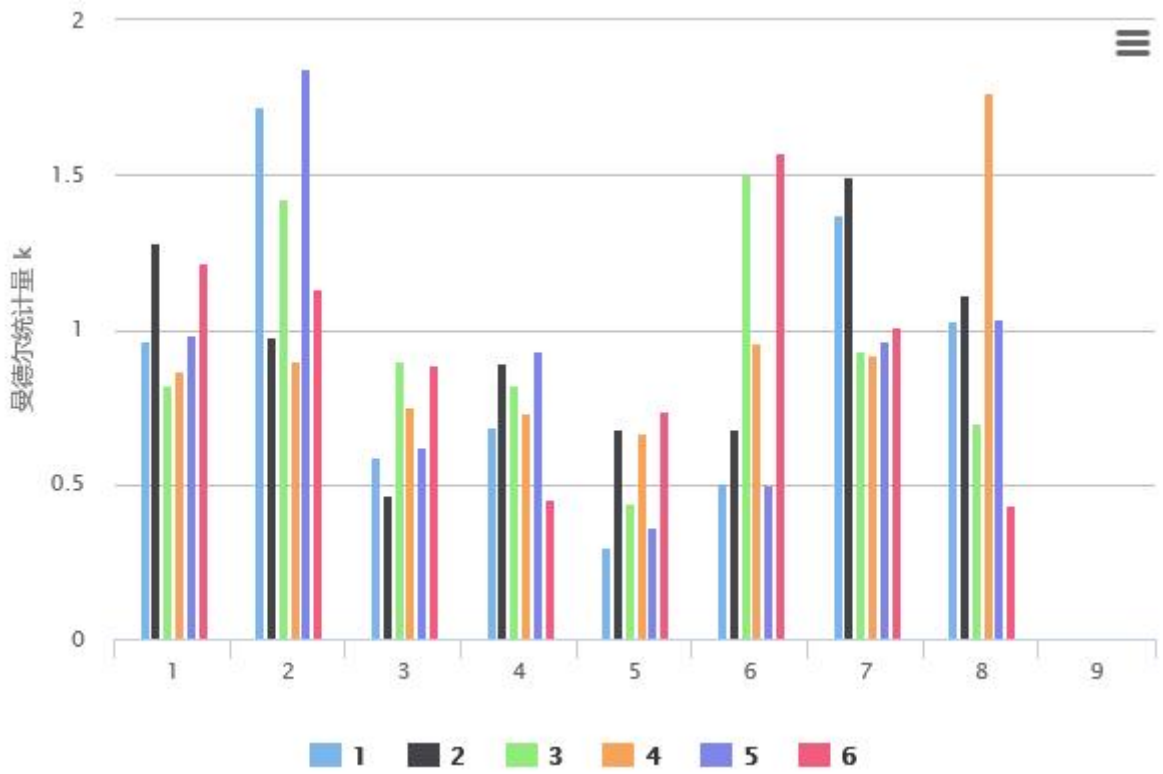


图 2-3 锌的 k 统计量检验图

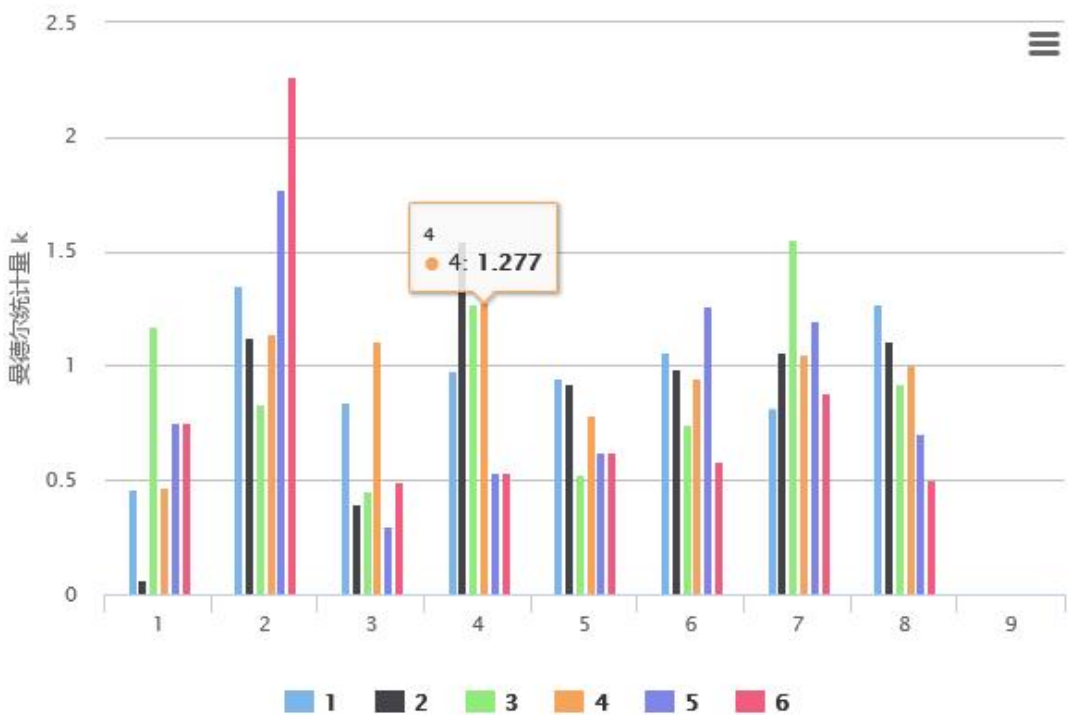


图 2-4 钴的 k 统计量检验图

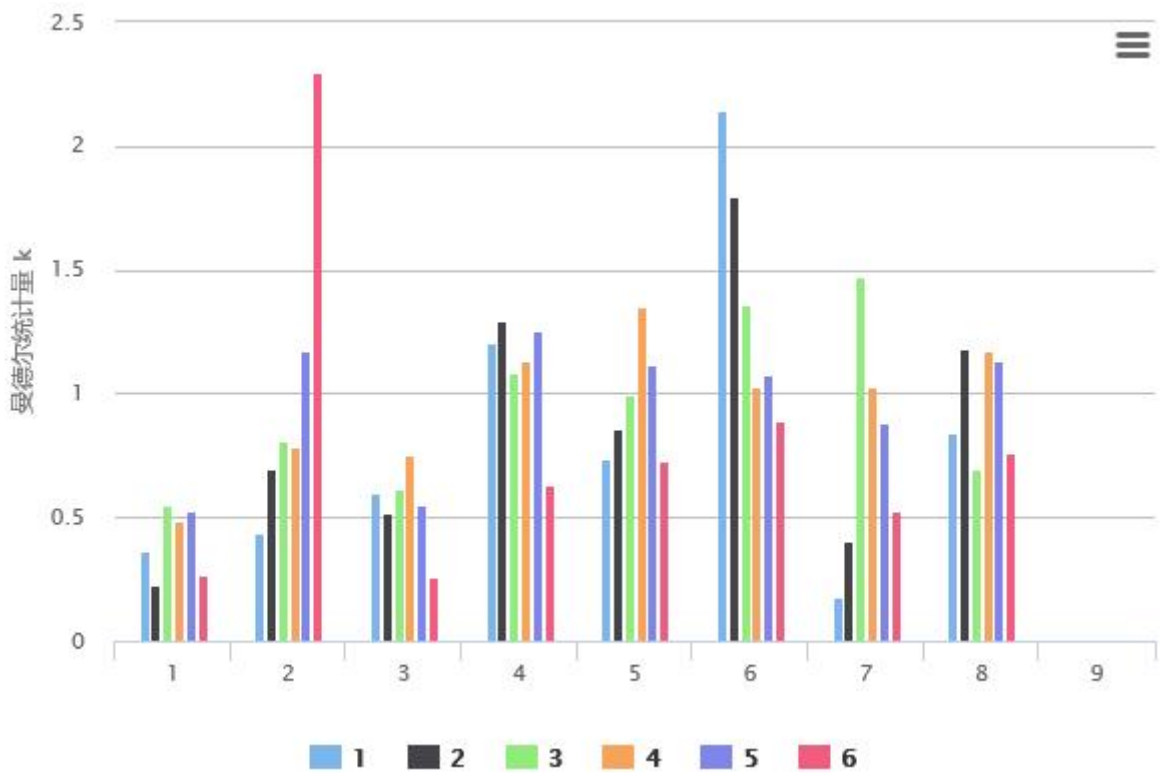


图 2-5 铬的 k 统计量检验图

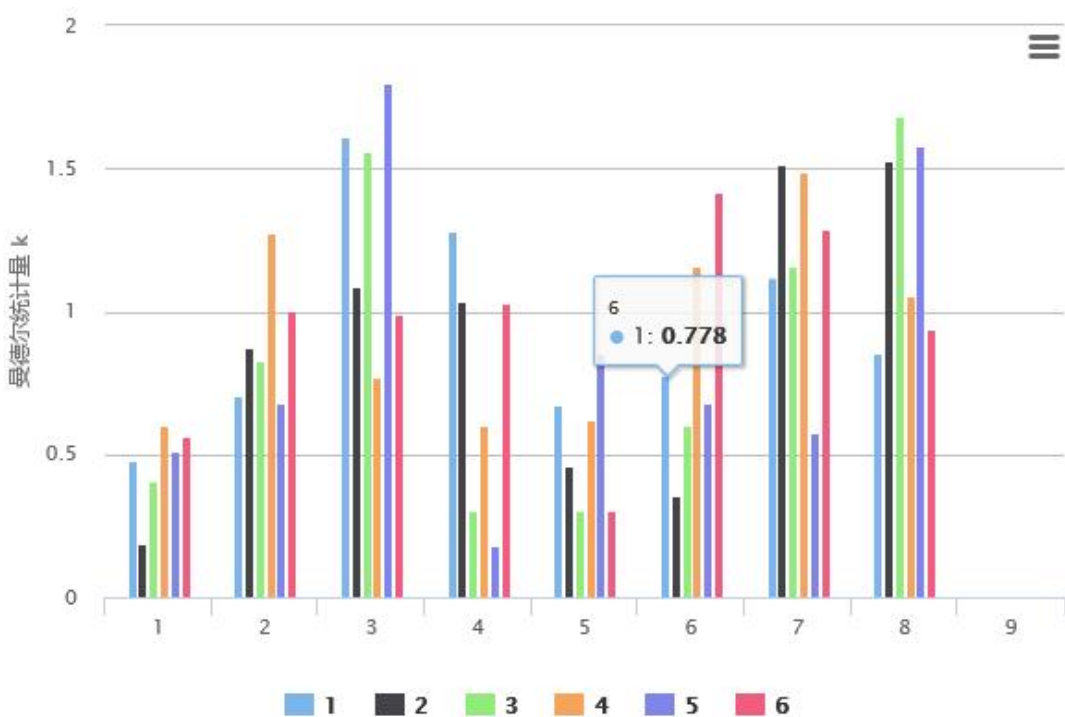


图 2-6 镍的 k 统计量检验图

(4) 方法重复性限与再现性限

石墨中 6 元素分析方法的方法重复性限和再现性限及测量方法倚统计结果分别见表 2-22-1~表 2-22-6；重复性和再现性计算结果分别见表 2-23-1~表 2-23-6。Sr、SR 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； m 与 r 、 R 的关系图分别见图 3-1~图 3-6； m 与 r 、 R 的关系表见 2-24-1~表 2-24-6；石墨中 6 元素的精密度与 m 的函数计算结果见表 2-25-1~表 2-25-6。

表 2-22-1 石墨样品中铜量：重复性限和再现性限及测量方法倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)0070030	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}) (ng/g)	37.98	84.27	22.41	100.50	45.99	78.64
标准值 (μ) (ng/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	

* AS_R 为测量方法倚的 95%置信区间

表 2-22-2 石墨样品中铅量：重复性限和再现性限及测量方法倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)0070030	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}) (ng/g)	20.84	26.18	19.39	675.30	17.21	34.78

标准值 (μ) (ng/g)	20.70	26.20		670.47	16.93	
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	
* AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间						

表 2-22-3 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

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)0070030	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}) (ng/g)	105.75	102.26	43.32	769.09	224.94	211.50
标准值 (μ) (ng/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	
相对误差 (RE) (%)	-1.17	0.65		0.46	4.84	
* AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间						

表 2-22-4 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

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)0070030	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}) (ng/g)	22.24	26.76	10.64	14.05	9.58	7.08
标准值 (μ) (ng/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	
* AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-22-5 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

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)0070030	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}) (ng/g)	107.43	121.28	14.42	223.56	315.31	90.01
标准值 (μ) (ng/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	
* AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-22-6 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

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)007003 0	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}) (ng/g)	66.2	100.5	19.3	80.7	72.4	51.2
标准值 (μ) (ng/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	
$\delta - AS_R^a$	-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	
* AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-23-1 铜元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{Tj}^2	0.98	6.55	0.83	11.40	0.95	5.87
s_{Lj}^2	0.88	2.02	0.14	0.64	0.82	0.90
s_{Rj}^2	1.86	8.57	0.97	12.05	1.77	6.76
m_j	37.98	84.27	22.41	100.52	45.99	78.64
s_r	0.99	2.56	0.91	3.38	0.98	2.42
s_R	1.37	2.93	0.98	3.47	1.33	2.60
r	2.80	7.24	2.58	9.55	2.76	6.85

R	3.86	8.28	2.79	9.82	3.77	7.36
---	------	------	------	------	------	------

表 2-23-2 铅元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{ij}^2	1.78	1.43	0.64	301.39	0.36	3.57
s_{Lj}^2	0.18	0.00	0.44	95.61	0.13	0.07
s_{Rj}^2	1.96	1.43	1.07	397.00	0.48	3.64
m_j	20.6	26.1	19.4	675.3	17.2	34.8
s_r	1.34	1.20	0.80	17.36	0.60	1.89
s_R	1.40	1.20	1.04	19.92	0.70	1.91
r	3.78	3.38	2.26	49.10	1.69	5.34
R	3.96	3.39	2.93	56.36	1.97	5.40

表 2-23-3 锌元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{ij}^2	10.37	9.47	1.81	180.80	52.42	56.29
s_{Lj}^2	2.24	1.71	0.40	71.35	31.82	16.82
s_{Rj}^2	12.61	11.18	2.21	252.15	84.24	73.11
m_j	105.75	102.26	43.32	769.09	224.94	211.50
s_r	3.22	3.08	1.35	13.45	7.24	7.50
s_R	3.55	3.34	1.49	15.88	9.18	8.55
r	9.11	8.70	3.80	38.03	20.48	21.22
R	10.04	9.46	4.20	44.91	25.96	24.18

表 2-23-4 钴元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{ij}^2	0.45	0.63	0.30	0.32	0.077	0.023
s_{Lj}^2	0.82	0.88	0.10	0.017	0.018	0.049
s_{Rj}^2	1.28	1.51	0.40	0.34	0.095	0.072
m_j	22.2	26.8	10.6	14.0	9.58	7.08
s_r	0.67	0.80	0.54	0.57	0.28	0.15
s_R	1.13	1.23	0.63	0.58	0.31	0.27
r	1.91	2.25	1.54	1.60	0.79	0.43
R	3.20	3.47	1.79	1.64	0.87	0.76

表 2-23-5 铬元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{ij}^2	20.23	18.47	0.29	44.04	96.40	6.01
s_{Lj}^2	13.27	22.93	0.23	54.09	8.81	5.93
s_{Rj}^2	33.50	41.40	0.52	98.13	105.20	11.93
m_j	107.43	121.28	14.42	223.56	315.31	90.01
s_r	4.50	4.30	0.54	6.64	9.82	2.45
s_R	5.79	6.43	0.72	9.91	10.26	3.45
r	12.72	12.16	1.51	18.77	27.77	6.93
R	16.37	18.20	2.04	28.02	29.01	9.77

表 2-23-6 镍元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
s_{ij}^2	3.21	9.44	0.81	4.26	7.38	3.48
s_{Lj}^2	4.60	5.78	0.14	1.23	0.49	0.11
s_{Rj}^2	7.81	15.22	0.96	5.49	7.87	3.58
m_j	66.17	100.54	19.31	80.70	72.45	51.19
s_r	1.79	3.07	0.90	2.06	2.72	1.86
s_R	2.80	3.90	0.98	2.34	2.81	1.89
r	5.07	8.69	2.55	5.84	7.68	5.27
R	7.91	11.03	2.77	6.63	7.93	5.35

表 2-25-1 铜精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 I (s_r)						
m_j	37.9844	84.2688	22.4063	100.519	45.9906	78.6406
s_r	0.98948	2.55958	0.91207	3.37707	0.97623	2.42266
b	0.0305					
$s_r=bm$	1.1585	2.5702	0.6834	3.0658	1.4027	2.3985
关系式 I (s_R)						
m_j	37.9844	84.2688	22.4063	100.519	45.9906	78.6406
s_R	1.36519	2.92828	0.98494	3.47067	1.33133	2.60089
b	0.0352					
$s_R=bm$	1.337	2.9663	0.7887	3.5383	1.6189	2.7682

R(r)

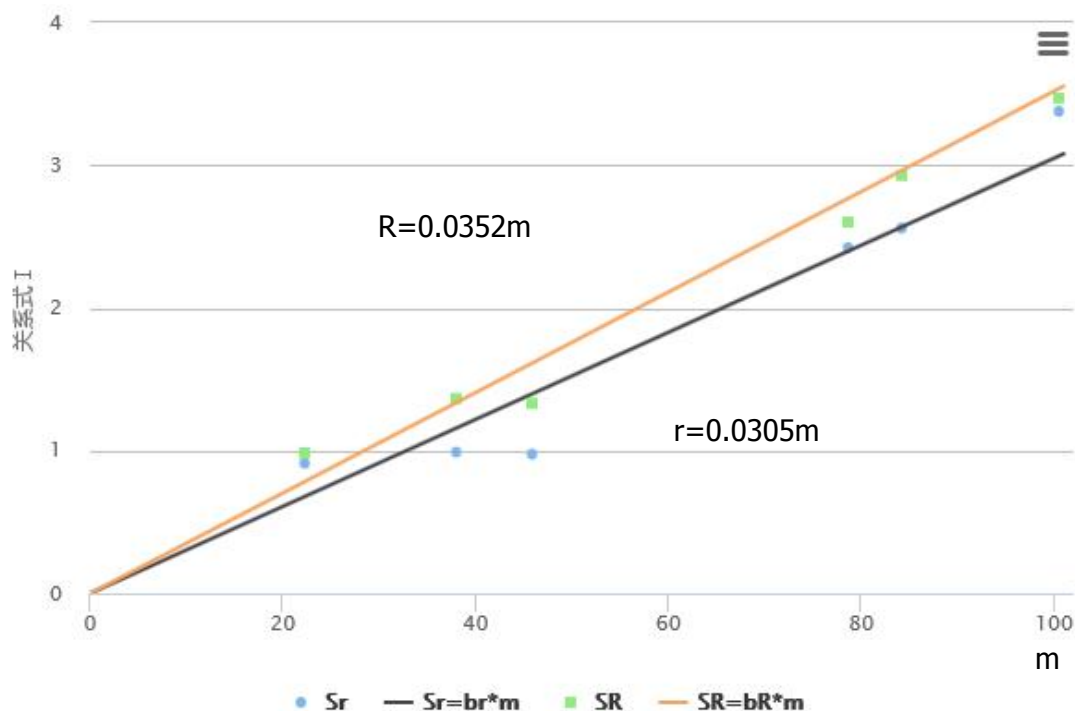


图 3-1 铜的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-1 铜的精密度

元素	水平范围 m($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r	再现性限 R
铜	20-100	$r=0.0305m$	$R=0.0352m$

注:本精密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-25-2 铅精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(s_r)						
lgmj	1.314	1.4166	1.2875	2.8295	1.2357	1.5413
lgs _r	0.1256	0.0779	-0.0983	1.2396	-0.2229	0.2761
lgs	$-1.1151 + 0.8404\lg m$					
s	$0.0767m^{0.8404}$					
s	0.9754	1.1897	0.9267	18.3152	0.8382	1.5144
关系式III(s_R)						
lgmj	1.314	1.4166	1.2875	2.8295	1.2357	1.5413
lgs _R	0.1462	0.0781	0.0153	1.2994	-0.1574	0.2806
lgs	$-1.0770 + 0.8441\lg m$					
s	$0.0837m^{0.8441}$					
s	1.0768	1.3146	1.0228	20.4836	0.9248	1.6752

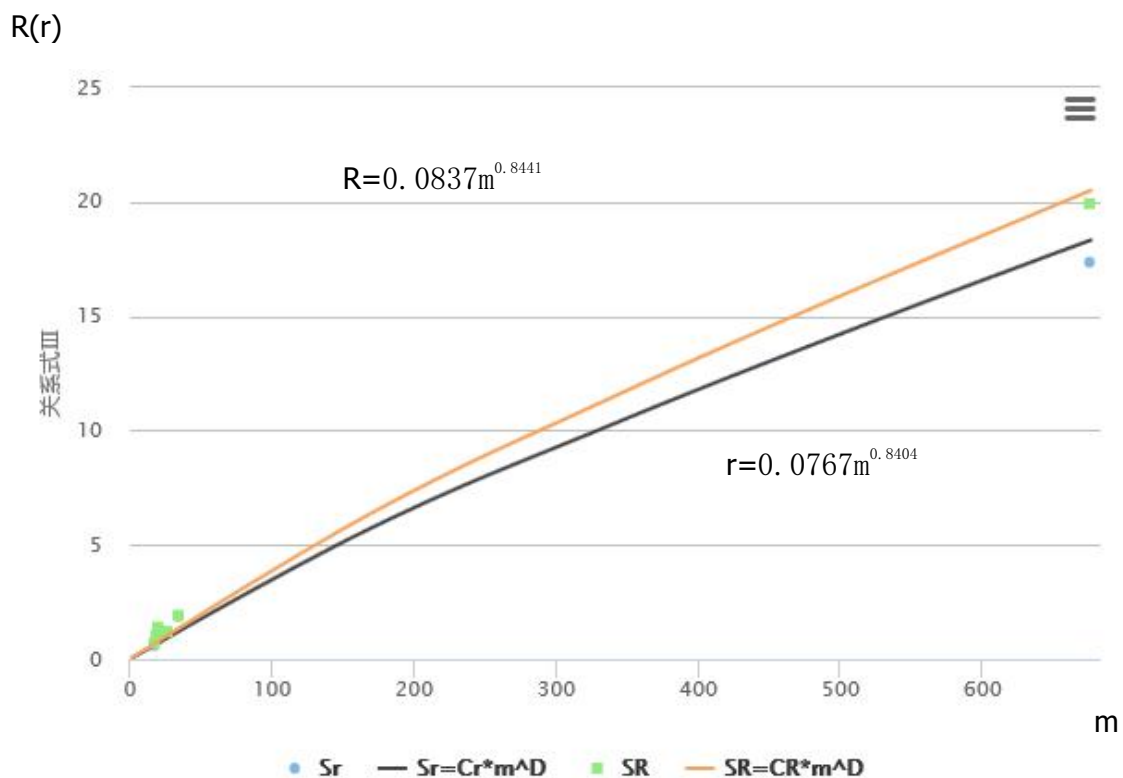


图 3-2 铅的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-2 铅的精密度

元素	水平范围 m($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r	再现性限 R
铅	17-675	$r=0.0767m^{0.08404}$	$R=0.0837m^{0.8441}$

注:本精密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-25-3 锌精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(s_r)						
lgmj	2.02	2.01	1.64	2.89	2.35	2.33
lgs _r	0.51	0.49	0.13	1.13	0.86	0.88
lgs	$-1.1551 + 0.8251\text{lg}m$					
s	$0.0700m^{0.8251}$					
s	3.27	3.18	1.57	16.83	6.10	5.80
关系式III(s_R)						
lgmj	2.02	2.01	1.64	2.89	2.35	2.33
lgs _R	0.55	0.52	0.17	1.20	0.96	0.93
lgs	$-1.1742 + 0.8605\text{lg}m$					
s	$0.0670m^{0.8605}$					
s	3.70	3.59	1.71	20.37	7.07	6.71

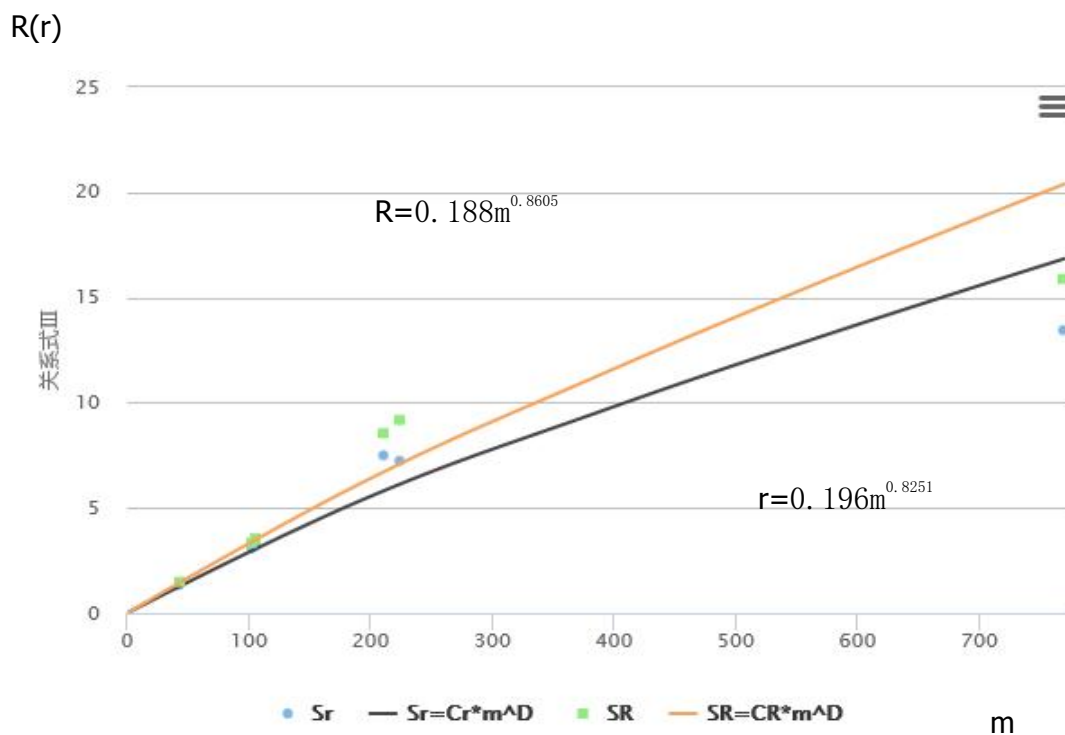


图 3-3 锌的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-3 锌的精密密度

元素	水平范围 m($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r	再现性限 R
锌	43-766	$r=0.196m^{0.8251}$	$R=0.188m^{0.8605}$

注:本精密密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-25-4 钴精密密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(s_r)						
lgmj	1.35	1.43	1.03	1.15	0.98	0.85
lgs _r	-0.17	-0.10	-0.26	-0.25	-0.56	-0.82
lgs	$-1.5921 + 1.0902\text{lg}m$					
s	$0.0256m^{1.0902}$					
s	0.7526	0.9206	0.3369	0.456	0.3003	0.216
关系式III(s_R)						
lgmj	1.35	1.43	1.03	1.15	0.98	0.85
lgs _R	0.053	0.089	-0.20	-0.24	-0.51	-0.57
lgs	$-1.5587 + 1.1764\text{lg}m$					
s	$0.0276m^{1.1764}$					
s	1.06	1.32	0.45	0.62	0.39	0.28

R(r)

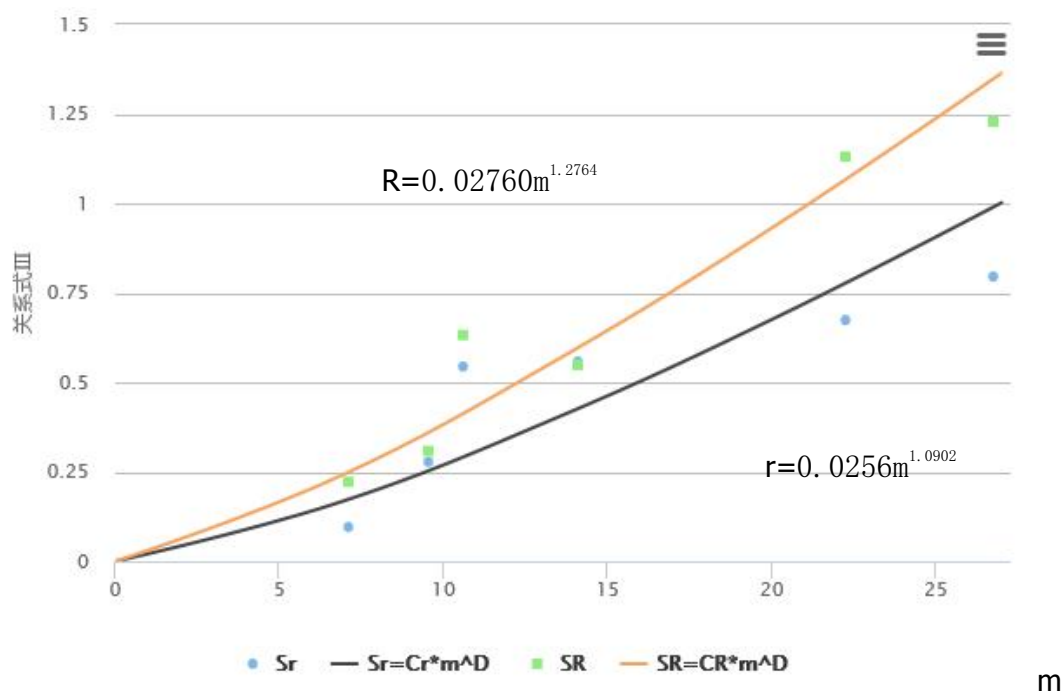


图 3-4 钴的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-4 钴的精密度

元素	水平范围 m($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r	再现性限 R
钴	7-27	$r=0.0256m^{1.0902}$	$R=0.02760m^{1.276}$

注:本精密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-25-5 铬精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 III(sr)						
lgmj	2.03	2.08	1.16	2.35	2.50	1.95
lgs _r	0.65	0.63	-0.27	0.82	0.99	0.39
lgs	$-1.3603 + 0.9424\text{lg}m$					
s	$0.0436m^{0.9424}$					
s	3.58	4.01	0.54	7.14	9.87	3.03
关系式 III(sR)						
lgmj	2.03	2.08	1.16	2.35	2.50	1.95
lgs _R	0.76	0.81	-0.14	1.00	1.01	0.54
lgs	$-1.1678 + 0.9092\text{lg}m$					
s	$0.0680m^{0.9092}$					
s	4.78	5.33	0.77	9.30	12.71	4.07

R(r)

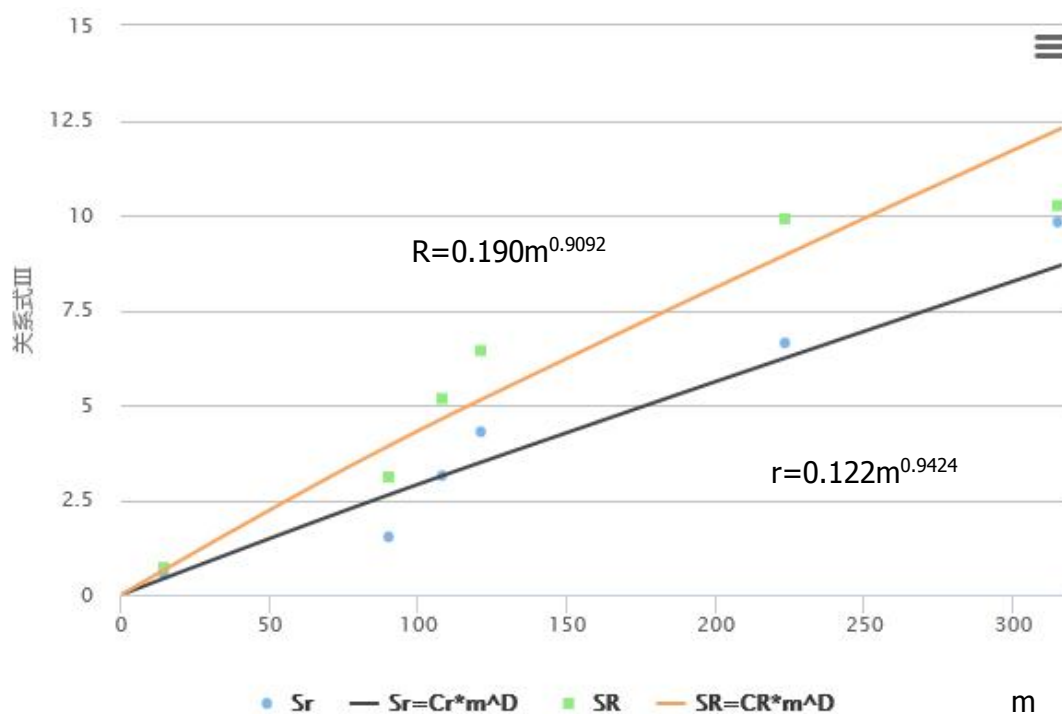


图 3-5 铬的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-5 铬的精密度

元素	水平范围 m($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r	再现性限 R
铬	14-297	$r=0.122m^{0.9424}$	$R=0.190m^{0.9092}$

注:本精密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-25-6 镍精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(s_r)						
lgmj	1.8206	2.0023	1.2857	1.9069	1.86	1.7092
lgs _r	0.2536	0.4875	-0.0448	0.3149	0.4339	0.2705
lgs	$-0.9413 + 0.6956\text{lg}m$					
s	$0.1145m^{0.6956}$					
s	2.11	2.83	0.90	2.43	2.25	1.77
关系式III(s_R)						
lgmj	1.82	2.00	1.29	1.91	1.86	1.71
lgs _R	0.45	0.59	-0.01	0.37	0.45	0.28
lgs	$-1.0236 + 0.7808\text{lg}m$					
s	$0.0947m^{0.7808}$					
s	2.50	3.47	0.96	2.92	2.68	2.05

R(r)

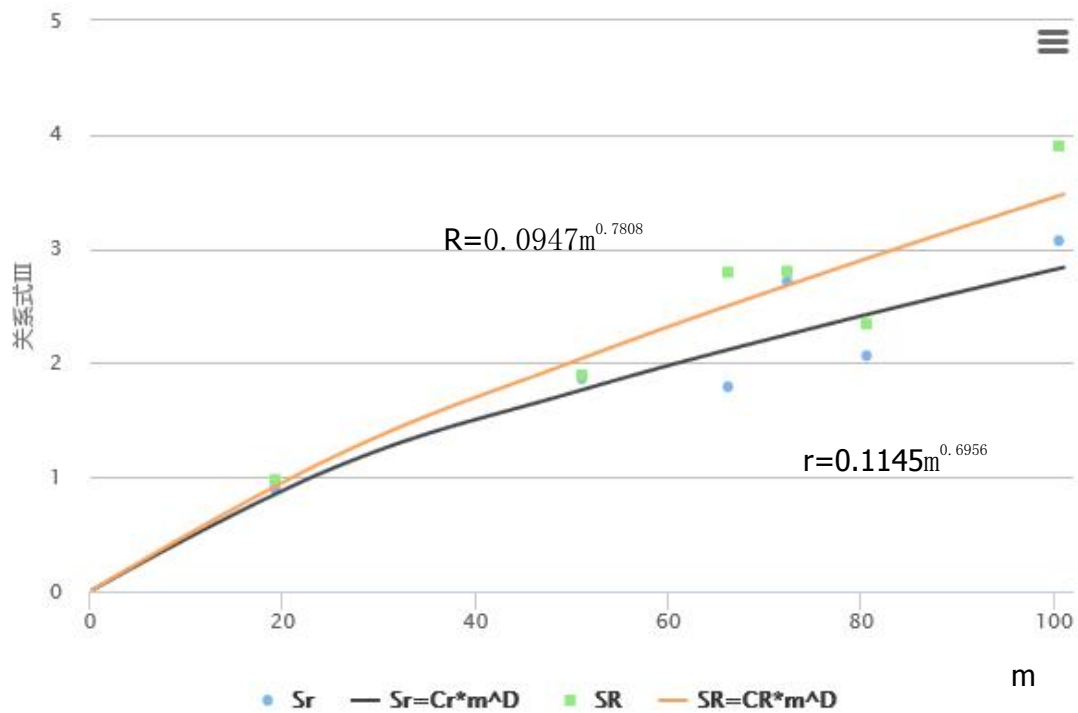


图 3-6 镍的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-24-6 镍的精密度

元素	水平范围 m(μg/g)	重复性限 r	再现性限 R
镍	19-101	$r=0.1145m^{0.6956}$	$R=0.0947m^{0.7808}$

注:本精密度由 8 个实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

(5) 方法正确度评估

按照 GB/T6379.4-2006 《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，试验与精密度试验同时进行，在确定方法准确度估计中考虑标准物质的推荐值，统计各水平测量总平均值与标准推荐值的偏倚是否显著。测量方法在试验的浓度范围不存在显著偏倚。方法正确度统计分析结果见 2-26-1~表 2-26-5。测量方法正确度计算结果见 2-27-1~表 2-27-5。

表 2-26-1 方法正确度统计分析(Cu)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW0 3120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的 实验室数 (p)	8	8	8	8	8	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^B					0.696	
$A * S_R$					0.926	
测量方法的偏 倚 (δ)					-0.199	
$\delta - A S_R$					-1.126	
$\delta + A S_R$					0.727	
RE%					5.04	

表 2-27-1 铜测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
γ					1.364	
A					0.696	
$A * S_R$					0.926	
δ					-0.199	
$\delta - A * S_R$					-1.126	

$\delta+A*S_R$					0.727	
----------------	--	--	--	--	-------	--

表 2-26-2 方法正确度统计分析 (Pb)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW0 3120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
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^p				0.71	0.71	
$A * S_R$				14.20	0.50	
测量方法的偏倚 (δ)				4.83	0.28	
$\delta - A * S_R$				-9.37	-0.22	
$\delta + A * S_R$				19.03	0.77	
RE%				0.72	1.63	

表 2-27-2 铅测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
γ				1.15	1.16	
A				0.71	0.71	
$A * S_R$				14.20	0.50	
δ				4.83	0.28	
$\delta - A * S_R$				-9.37	-0.22	
$\delta + A * S_R$				19.03	0.77	

表 2-26-3 方法正确度统计分析 (Zn)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	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^p				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	
RE%				0.46	4.84	

表 2-27-3 锌测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
γ				1.18	1.27	
A				0.71	0.70	
$A * S_R$				11.27	6.45	
δ				3.51	10.38	
$\delta - A * S_R$				-7.75	3.93	
$\delta + A * S_R$				14.78	16.82	

表 2-26-4 方法正确度统计分析(Co)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数 (n)	4	4			4	
可接受结果的实验室数 (p)	8	8			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^p					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	

RE%					1.98	
-----	--	--	--	--	------	--

表 2-27-4 钴测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Y					1.11	
A					0.72	
A*S _R					0.22	
δ					0.19	
δ-A*S _R					-0.035	
δ+A*S _R					0.41	

表 2-26-3 方法正确度统计分析(Cr)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	7	8	8	8	8	7
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		
δ - A*S _R				-1.99		
δ + A*S _R				11.66		
RE%				2.21		

表 2-27-5 铬测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Y				1.49		
A				0.69		
A*S _R				6.83		

δ				4.83		
$\delta-A*S_R$				-1.99		
$\delta+A*S_R$				11.66		

表 2-26-7 方法正确度统计分析 (Ni)

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)	4	4		4	4	
可接受结果的实验室数(p)	8	8		8	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	
$\delta - A S_R$					-3.05	
$\delta + A S_R$					1.02	
RE%					3.43	

表 2-27-6 镍测量方法正确度计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
γ					1.03	
A					0.73	
$A * S_R$					2.04	
δ					-1.01	
$\delta - A * S_R$					-3.05	
$\delta + A * S_R$					1.02	

三、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

(一) 分析方法精密度准确度验证试验的分析及综述报告

1. 方法的精密度和准确度

采用对石墨国家标准物质 4 个及国外标准物质 2 个(GBW03118, GBW03119, GBW003120, GBW(E) 070030, CGL003 和 CND-GR-2) 平行测定 12 次, 考察方法的精密度和准确度, 多次插入实际样品分析, 作为质量监控。通过统计 12 次测定结果, 计算考察方法的精密度和准确度, 结果见表 3。

表 3 方法的精密度和准确度(n=12)

元素	标准物质	测定值 /10-6	平均值 /10-6	推荐值 /10-9	准确度		精密度 RSD%
					RE%		
Cu	GBW 03118	38.5 38.6 38.1 37.6 39.3 37.0 37.1 37.9 37.4 37.1 37.4 37.7	37.8				1.88
	GBW 03119	83.5 84.7 84.0 84.9 83.2 81.7 80.5 88.9 83.2 81.7 85.2 86.9	84.8				2.79
	GBW 03120	23.0 21.7 22.5 21.6 22.0 24.1 22.6 23.1 21.2 23.4 20.9 23.5	22.5				4.39
	GBW(E) 070030	98.1 100 103 101 98.5 98.2 96.2 99.0 102 112 104 97.2	101				4.21
	CGL 003	45.8 42.6 47.3 46.8 45.1 46.8 44.7 47.9 48.2 44.3 46.6 47.0	46.1	0.005 %	-7.8		3.57
	CND-GR-2	79.7 80.8 74.3 78.3 80.4 73.8 85.6 82.2 80.1 75.3 77.8 81.5	79.2				4.36
Pb	GBW 03118	21.2 20.0 22.3 23.5 18.8 20.8 19.3 21.3 18.2 20.9 23.4 21.0	20.9				7.98
	GBW 03119	24.5 26.1 27.2 23.6 25.2 26.2 25.9 27.2 26.5 25.5 24.6 26.8	25.8				4.41
	GBW 03120	18.9 20.8 17.9 20.3 19.0 18.0 21.6 19.8 19.0 22.0 17.5 18.4	19.4				7.62
	GBW(E) 070030	664 682 671 659 702 660 641 713 687 670 656 711	676	650	4.0		3.40
	CGL 003	17.1 18.4 18.0 17.9 17.0 16.4 16.0 16.9 17.4 17.9 16.9 16.5	17.2	15.0	14.7		4.26

	CND-GR-2	31.1 34.0 38.5 35.9 33.2 33.2 36.5 36.1 34.6 36.9 32.2 35.2	34.8				6.15
Zn	GBW 03118	106 113 108 107 105 109 99.5 111 103 94.8 102 109	106				4.79
	GBW 03119	104 111 102 105 103 95.7 102 106 107 102 100 96.7	103				4.06
	GBW 03120	42.5 43.1 44.0 41.3 47.1 45.0 44.4 44.5 46.1 42.1 45.7 40.3	43.8				4.64
	GBW(E) 070030	748 801 796 761 793 756 775 743 793 780 774 771	774	740		4.6	2.47
	CGL 003	222 216 227 210 229 220 231 225 239 241 203 225	224	220		1.8	4.92
	CND-GR-2	198 212 202 218 207 205 219 199 214 219 227 222	212				4.47
Co	GBW 03118	22.7 23.0 23.7 23.3 22.2 20.6 21.3 20.1 21.7 20.6 21.9 21.1	21.9				5.26
	GBW 03119	27.8 25.9 24.9 25.2 24.0 26.9 24.9 27.5 26.4 27.0 28.2 26.7	26.3				5.02
	GBW 03120	11.8 12.2 9.81 11.0 10.2 11.5 10.7 9.71 10.4 11.2 10.9 10.1	10.8				7.31
	GBW(E) 070030	14.1 14.4 13.0 14.5 13.5 13.0 13.3 13.9 14.7 14.0 13.7 14.9	13.9				4.59
	CGL 003	9.31 9.43 9.69 9.88 9.00 9.98 9.57 10.1 9.01 9.72 9.27 9.14	9.51				4.00
	CND-GR-2	7.33 7.21 7.41 7.13 7.09 6.81 6.90 6.99 6.83 7.20 6.65 6.38	6.99				4.24
Cr	GBW 03118	115 103 110 100 92.5 108 109 99.4 98.7 99.3 103 106	104				6.09
	GBW 03119	129 123 105 109 113 127 131 117 124 114 121 128	120				6.95
	GBW 03120	13.7 14.8 13.1 15.4 15.6 15.3 14.0 14.2 14.7 15.1 13.4 13.8	14.4				5.76
	GBW(E) 070030	233 239 219 226 223 211 240 236 207 217 225 215	224				4.88
	CGL 003	319 334 318 301 306 327 299 308 320 323 296 313	314	297		5.7	3.80
	CND-GR-2	93.9 92.7 83.0 86.2 90.5 84.5 89.7 86.2 94.7 93.1 88.3 91.0	89.5				4.31
Ni	GBW 03118	70.0 69.0 60.9 68.5 62.9 63.1 67.9 64.3 66.9 63.5 65.4 62.2	65.4				4.59
	GBW 03119	105 96.7 96.0 95.00 103 100 101 97.4 109 98.0 99.7 107	101				4.44
	GBW 03120	18.9 19.8 20.9 19.3 18.5 19.6 19.3 19.0 18.5 19.8 21.9 20.2	19.7				5.07
	GBW(E) 070030	83.2 81.1 79.0 82.7 80.9 76.4 82.3 84.2 80.9 79.7 80.7 77.5	80.7				2.86

CGL003	75.4 74.9 71.6 76.5 78.8 69.4 71.2 73.3 79.6 69.9 68.7 74.6	73.7	70	5.3	4.91
CND-GR-2	51.0 50.0 48.7 49.3 53.7 52.5 52.0 47.4 54.7 49.1 54.1 50.9	51.1			4.58

由表 3 可以看出，本方法的测定值与推荐值基本一致，平均值与该标准物质的推荐值之间的相对偏差 RE 均在 20% 以内。Cu 元素的精密度 (RSD) 为 1.88%~4.39%、Pb 元素的精密度 (RSD) 为 3.40%~7.98%，Zn 元素的精密度 (RSD) 为 2.47%~4.92%，Co 元素的精密度 (RSD) 为 4.00%~7.91%，Cr 元素的精密度 (RSD) 为 3.80%~6.95%，Ni 元素的精密度 (RSD) 为 2.86%~5.07%。Cu 元素的准确度 (RE) 为 -7.8%、Pb 元素的准确度 (RE) 为 4.00%~14.7%、Zn 元素准确度 (RE) 为 1.8%~4.6%，Cr 元素的准确度 (RE) 为 5.7%、Ni 元素的准确度 (RE) 为 5.3%。满足设计书的分析要求。

2. 方法的回收率试验

为进一步验证方法准确度，取样品 GBW03118、GBW (E) 070030、CGL003 进行加标回收实验，加标回收率为：Cu 元素的加标回收率为 92.3%~101%、Pb 元素的加标回收率为 96.6%~112%，Zn 元素的加标回收率为 105%~113%，Co 元素的加标回收率为 95.8%~99.1%，Cr 元素的加标回收率为 97.6%~108%，Ni 元素的加标回收率为 95.5%~102%，满足相关质量规范要求，见表 4。

表 4 样品加标准回收率

元素	标样号	ng			回收率/(%)
		加入量	测得量	回收量	
Cu	GBW03118	500	475	475	95.0
	GBW (E) 070030	500	501	501	102
	CGL003	500	461	461	92.2
Pb	GBW03118	200	224	224	112
	GBW (E) 070030	3000	2897	2897	96.6
	CGL003	200	208	208	104
Zn	GBW03118	2000	2267	2267	113
	GBW (E) 070030	4000	4244	4244	106

	CGL003	2000	2101	2101	105
Co	GBW03118	200	198	198	99.0
	GBW (E) 070030	200	195	195	97.5
	CGL003	200	192	192	96.0
Cr	GBW03118	1500	1614	1614	108
	GBW (E) 070030	1500	1507	1507	100
	CGL003	1500	1464	1464	97.6
Ni	GBW03118	500	510	510	102
	GBW (E) 070030	500	495	495	99.0
	CGL003	500	477	477	95.4

(二) 技术经济论证

通过系统的方法试验研究、标准物质验证、加标回收试验和 8 个实验室参加的精密度协作实验，生产性样品的实际应用，表明制定的方法测量结果准确稳定。验证论证充分，技术可行。

利用该方法分析了实际样品。

实测样品的结果表明该方法体系具有操作流程简单、分解和测试快速、试剂用量少、样品污染小、分析结果重现性好的特点，适用于大批量石墨样品的多元素快速测定。亦适用于石墨衍生物-石墨烯等的测定。

该方法的应用具有非常重要的现实意义，非常易于推广。适用于各种石墨及衍生品样品中元素测定，具有非常强的市场前景，必将产生很好的经济效益和社会效益。

(三) 预期的经济效果

该方法的应用具有非常重要的现实意义，非常易于推广。适用于各种石墨及衍生品样品中元素测定，具有非常强的市场前景，必将产生很好的经济效益和社会效益。

四、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

由于未检索到国外、国内有关石墨样品中铜、铅、锌、钴、铬、镍测定的标准，故本部分的制定，未采用其它标准。也不涉及与同类标准的对比。

五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准与有关的现行法律法规和强制性标准不矛盾，与相关标准相互协调一致。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

目前尚未涉及重大分歧意见。

七、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。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后，建议地质实验室在地质大调查和相关的地球化学样品分析中、相关领域石墨及衍生品元素测定中及资质认定能力确认中尽可能采用。建议方法起草单位对地质行业实验室免费培训推广。

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。

建议标准发布后，3个月内实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其它应予说明的问题

（一）关于修改标准名称的说明

标准计划名称为：《石墨矿 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（ICP-MS）》，

标准报批名称为：《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》，更改的原因为进一步规范标准名称，并与相关标准相一致，此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

（二）关于专利情况的说明

标准编制过程中，未识别出专利。