

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—202X

伴生铊铟锗矿石化学分析方法
氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁、三氧化二铝、锰、铜、铅和锌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of associated thallium, indium and germanium minerals—Determination of potassium oxide, sodium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, ferric oxide, aluminum oxide, manganese, copper, lead and zinc content—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)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器设备	3
7 样品	3
8 试验步骤	3
8.1 空白试验	3
8.2 验证试验	3
8.3 平行试验	3
8.4 样品分解	3
8.5 校准溶液系列的配制	4
8.6 测定	4
9 试验数据处理	4
10 精密度	5
11 正确度	5
12 质量保证和控制	5
附录 A（资料性） 元素标准储备溶液的配制	6
附录 B（资料性） 仪器的参考工作条件	8
附录 C（资料性） 分析元素与氧化物转换系数	9
附录 D（资料性） 实验室间精密度协作试验数据统计结果	10

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及到专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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：辽宁省地质矿产研究院有限责任公司、国家地质实验测试中心、中国地质调查局沈阳地质调查中心。

本文件主要起草人：张世涛、闵广全、史雨辰、陈国娟、陈海英、刘晶晶、宋帅娣、邵文军、王瑞敏、安子怡。

伴生铈铟锆矿石化学分析方法

氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁、三氧化二铝、锰、铜、铅和锌含量的测定 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

本文件规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定伴生铈铟锆矿石中氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁、三氧化二铝、锰、铜、铅和锌含量的方法。

本文件适用于稀散元素矿、多金属矿、铜矿、铅锌矿和银矿中氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁、三氧化二铝、锰、铜、铅和锌含量的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

方法检出限和测定范围见表1。

表1 方法检出限和测定范围

单位为百分数

成分	方法检出限	测定范围
K ₂ O	0.01	0.03~10
Na ₂ O	0.02	0.07~10
CaO	0.02	0.07~35
MgO	0.02	0.07~20
Fe ₂ O ₃	0.01	0.03~35
Al ₂ O ₃	0.02	0.07~30
Mn	0.000 3	0.001~5.0
Cu	0.000 4	0.001~3.0
Pb	0.000 5	0.002~6.0
Zn	0.000 3	0.001~15

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

样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸加热分解，样品中的被测元素被溶解进入试液中，试液经雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子或离子被激发到激发态，回到低能态时发射出特征光谱。在一定质量浓度范围内，其特征谱线强度与样品中待测元素的质量浓度成正比。采用校准曲线法定量测定样品溶液中待测元素的含量。

5 试剂和材料

警示——盐酸具有强挥发性和强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触；硝酸、高氯酸具有强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触；氢氟酸有毒，并有腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触。

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯化学试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水（一级水）。

5.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/mL。

5.2 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42$ g/mL。

5.3 氢氟酸（HF）： $\rho=1.13$ g/mL。

5.4 高氯酸（HClO₄）： $\rho=1.675$ g/mL。

5.5 硝酸溶液（1+1）：用1份硝酸（5.2）与1份水混合。

5.6 单元素标准储备溶液：具体配制方法参见附录A；也可购买市售有证的单元素标准溶液。

5.7 多元素混合标准储备溶液：直接分取单元素标准储备溶液（5.6）配制以下多元素混合标准储备溶液；也可用市售有证的多元素混合标准溶液稀释得到。配制的多元素混合标准储备溶液的元素组合、质量浓度见表2。

表2 多元素混合标准储备溶液

单位为微克每毫升

元素组成	质量浓度
K、Na、Ca、Mg、Fe、Al	1000
Mn、Cu、Pb、Zn	500

5.8 氩气[$\varphi(\text{Ar}) \geq 99.99\%$]。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：光学分辨率小于 0.009 nm（200 nm 处）。

6.2 多孔控温电热板：最高温度不低于 250 °C，控温精度 ± 5 °C。

6.3 聚四氟乙烯坩埚：容积 30 mL，带盖。

6.4 控温鼓风干燥箱：常温至 250 °C，控温精度 ± 2 °C。

6.5 分析天平：感量 0.1 mg。

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 97 μm 。

7.2 样品应在 105 °C 条件下预干燥 2 h~4 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

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应与样品试验取自同一试剂瓶，加入同等的量，采用与样品分解相同的试验步骤。

8.2 验证试验

随同样品分析相同类型、含量相近的标准物质，制备验证试验溶液。

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

8.4.1 将样品（7.3）置于聚四氟乙烯坩埚中，用几滴水润湿，加入 5 mL 盐酸（5.1）盖上坩埚盖后，置于控温电热板上，煮沸 10 min 后再加入 2 mL 硝酸（5.2），于 110 °C 加热 1 h，取下坩埚盖，加入 2 mL 氢氟酸（5.3）及 0.5 mL 高氯酸（5.4），盖上坩埚盖，110 °C 加热 2 h。

8.4.2 取下坩埚盖，升温至 220 °C，待高氯酸烟冒尽，取下冷却。

8.4.3 加入 5 mL 硝酸溶液 (5.5)，加热至可溶性盐类溶解，移至 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀待测。

8.5 校准溶液系列的配制

直接用单元素标准储备溶液 (5.6) 或混合标准储备溶液 (5.7) 配制多元素混合校准溶液；也可使用市售有证多元素混合校准溶液进行稀释。配制的多元素混合校准溶液的质量浓度见表3。

表3 校准溶液的质量浓度

单位为微克每毫升

元素组成	系列0	系列1	系列2	系列3	系列4	系列5
K、Na	0	1.00	10.0	50.0	100	200
Ca、Mg、Fe、Al	0	1.00	10.0	50.0	200	500
Mn、Cu、Pb、Zn	0	1.00	10.0	50.0	100	300

注：校准溶液中元素质量浓度可根据测定溶液中的元素质量浓度在确定的检测范围内进行调整。

8.6 测定

8.6.1 按照电感耦合等离子体原子发射光谱仪操作说明书规定条件启动仪器，并调节至最佳工作状态（见附录 B 中表 B.1）。

8.6.2 建立分析方法，选择分析元素和波长（参见附录 B 中表 B.2），编制样品分析表。

8.6.3 绘制校准曲线：以多元素混合标准溶液 (8.5) 系列中待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素谱线强度为纵坐标建立校准曲线。校准曲线每点数据至少采集 3 次，取平均值。

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

9 试验数据处理

样品中待测元素的含量以质量分数 $\omega(B)$ 计，数值以“%”表示时，按式 (1) 计算：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 10\,000} \times K_B \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\omega(B)$ ——样品中待测元素 B 的质量分数，单位为百分数 (%)；

ρ ——测定溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_0 ——空白溶液 (8.1) 中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V ——测定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取样品的质量，单位为克 (g)；

K_B ——待测元素的氧化物转化系数。

所得结果按 GB/T 14505 表示为： $\times\times.\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\%$ 、 $0.\times\times\times\%$ 。分析元素与氧化物转化系数参见附录 C。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的试样，在 9 个实验室进行了方法精密度协作试验，9 家实验室对 5 个含量水平试样分别在重复性条件下测定 4 次结果统计得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 4 和附录 D 相关部分。

10.2 在重复性条件下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。

10.3 在再现性条件下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)，超过再现性限的情况不超过 5%，再现性限 (R) 按表 4 所列方程式计算。

表4 方法精密度

单位为百分数

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
K ₂ O	0.53~3.10	$r=0.025\ 73+0.042\ 42m$	$R=0.031\ 39+0.072\ 96m$
Na ₂ O	0.023~0.54	$r=0.062\ 2m^{0.801\ 8}$	$R=0.136m^{0.844\ 6}$
CaO	4.70~20.62	$r=0.073m^{0.406\ 8}$	$R=0.213\ 8m^{0.221\ 1}$
MgO	0.59~2.33	$r=0.057\ 7m^{0.624\ 5}$	$R=0.029\ 98+0.069\ 6m$
Fe ₂ O ₃	8.08~34.35	$r=0.215\ 8+0.002\ 3m$	$R=0.344\ 7+0.008\ 8m$
Al ₂ O ₃	1.82~11.20	$r=0.093\ 9m^{0.296\ 9}$	$R=0.197\ 7m^{0.331}$
Mn	0.066~0.38	$r=0.103\ 8m^{1.193\ 8}$	$R=0.150\ 7m^{0.966\ 8}$
Cu	0.028~2.80	$r=0.001\ 98+0.030\ 5m$	$R=0.004\ 24+0.063\ 9m$
Pb	0.056~5.13	$r=0.009\ 05+0.023\ 76m$	$R=0.016\ 4+0.057\ 1m$
Zn	0.14~13.90	$r=0.060\ 8m^{0.524\ 5}$	$R=0.145\ 1m^{0.520\ 2}$

注：精密度数据由9个实验室对5个水平的试样进行试验确定。

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的标准物质，在 9 个实验室进行了方法正确度试验，得到的方法正确度数据参见附录 D 相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 分析每批样品时，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与控制。

12.2 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于 0.999。

12.3 分析质量控制执行地质矿产实验室质量管理规范（DZ/T 0130）。

附录 A
(资料性)
元素标准储备溶液的配制

A.1 钾标准溶液 [ρ (K) = 5.000 mg/mL]

准确称取 4.767 0 g 经 500 °C~600 °C 灼烧 2 h 的高纯氯化钾 (KCl), 置于 250 mL 烧杯中, 用水溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.2 钠标准溶液 [ρ (Na) = 5.000 mg/mL]

准确称取 6.355 5 g 经 500 °C~600 °C 灼烧 2 h 的高纯氯化钠 (NaCl), 置于 250 mL 烧杯中, 用水溶解, 移入 500 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.3 钙标准溶液 [ρ (Ca) = 10.000 mg/mL]

准确称取 6.996 0 g 经 800 °C 灼烧 2 h 后的光谱纯氧化钙 (CaO) 于 250 mL 烧杯中, 少量水润湿, 加入 50 mL 盐酸, 盖上表皿, 加热溶解, 冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.4 镁标准溶液 [ρ (Mg) = 10.000 mg/mL]

准确称取 8.291 5 g 经 800 °C 灼烧 1 h 的氧化镁 (MgO), 置于烧杯中, 盖上表面皿, 沿杯壁加入 100 mL 盐酸溶液 (1+1) 微热溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.5 铁标准溶液 [ρ (Fe) = 10.000 mg/mL]

准确称取 5.000 0 g 高纯金属铁 (Fe), 置于烧杯中, 加入 100 mL 盐酸溶液 (1+1), 加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.6 铝标准溶液 [ρ (Al) = 10.000 mg/mL]

准确称取 5.000 0 g 高纯金属铝 (Al), 置于烧杯中, 盖上表面皿, 沿杯壁加入 100 mL 盐酸溶液 (1+1) 及少量硝酸微热溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.7 锰标准溶液 [ρ (Mn) = 5.000 mg/mL]

准确称取 3.471 0 g 光谱纯四氧化三锰 (Mn₃O₄), 置于烧杯中, 加入 50 mL 浓盐酸, 加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.8 铜标准溶液 [$\rho(\text{Cu})=5.000\text{ mg/mL}$]

准确称取 2.500 0 g 高纯金属铜 (Cu)，置于 250 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 40 mL 盐酸、15 mL 硝酸，低温加热至完全溶解，直至棕色烟雾冒尽后，取下冷却，用水吹洗表面皿，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.9 铅标准溶液 [$\rho(\text{Pb})=5.000\text{ mg/mL}$]

准确称取 2.692 5 g 高纯氧化铅 (PbO)，置于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 硝酸，低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.10 锌标准溶液 [$\rho(\text{Zn})=5.000\text{ mg/mL}$]

准确称取 3.112 5 g 经 800 °C 灼烧 1 h 高纯氧化锌 (ZnO)，置于烧杯中，用水润湿，加入 200 mL 硝酸溶液 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
(资料性)
仪器的参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例，仪器参考工作条件见表B.1。各测定元素选用的分析谱线波长及背景见表B.2。

表 B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

工作参数		设定值
功率/W		1 150
雾化气压力/(MPa)		0.26
辅助气流量/(L/min)		0.50
泵速/(r/min)		55
积分时间/s	长波	10
	短波	10
垂直观测高度/mm		12

表 B.2 分析元素选用的测定波长及背景

元素	波长 (nm)	级次	左背景	右背景	峰位
K	766.490	44	1	11	6/7
Na	589.592	57	1	11	6/7
Ca	315.887	107	1	11	7/8
Mg	285.213	118	1	11	6/7
Fe	259.940	129	2	11	6/7
Al	308.215	109	3	11	5/6
Mn	257.610	131	1	11	6/7
Cu	223.008	151	1	12	6/7
Pb	220.353	153	2	11	6/7
Zn	213.856	157	1	11	6/7

附录 C
(资料性)
分析元素与氧化物转换系数

本文件中分析元素与氧化物转换系数见表C.1。

表 C. 1 分析元素与氧化物转换系数

元素	氧化物	转换系数
K	K ₂ O	1.204 6
Na	Na ₂ O	1.348 0
Ca	CaO	1.399 2
Mg	MgO	1.658 3
Fe	Fe ₂ O ₃	1.429 7
Al	Al ₂ O ₃	1.889 5

附录 D

(资料性)

实验室间精密度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度（正确度和精密度）统计结果见表D.1～表D.10。

表 D.1 伴生铊钢锆矿石样品中氧化钾含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	3.07	1.79	0.53	1.09	0.78
标准值 (%)	3.10	1.79	0.53	1.09	0.78
相对误差 (RE) (%)	-1.06	-0.17	0.19	0.28	-0.13
重复性标准差 S_r (%)	0.060	0.028	0.015	0.029	0.024
重复性变异系数 (%)	1.94	1.54	2.80	2.61	3.12
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.167	0.077	0.042	0.080	0.068
再现性标准差 S_R (%)	0.110	0.047	0.028	0.033	0.032
再现性变异系数 (%)	3.57	2.66	5.18	2.98	4.08
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.307	0.133	0.077	0.091	0.089
$\gamma = S_R / S_r$	1.840	1.724	1.849	1.141	1.307
A	0.677	0.680	0.677	0.713	0.699
测量方法偏倚 (δ)	-0.033	-0.003	0.001	0.003	-0.001
$\delta - AS_R^a$	-0.107	-0.035	-0.018	-0.02	-0.023
$\delta + AS_R^a$	0.042	0.029	0.019	0.026	0.022

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.2 伴生铊钢锆矿石样品中氧化钠含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	8	9	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.239	0.538	0.022	0.051	0.031
标准值 (%)	0.24	0.54	0.023	0.050	0.030
相对误差 (RE) (%)	-0.417	-0.370	-4.348	2.000	3.333
重复性标准差 S_r (%)	0.009	0.011	0.001	0.002	0.001
重复性变异系数 (%)	3.890	2.131	4.982	3.169	4.581
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.026	0.032	0.003	0.005	0.004
再现性标准差 S_R (%)	0.017	0.026	0.002	0.004	0.002
再现性变异系数 (%)	7.078	4.815	9.369	7.003	7.788

表 D.2 伴生铊钨锆矿石样品中氧化钠含量的协作试验统计结果 (续)

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.048	0.073	0.006	0.010	0.007
$\gamma = S_R / S_r$	1.819	2.261	1.883	2.212	1.697
A	0.678	0.669	0.676	0.670	0.681
测量方法偏倚 (δ)	-0.001	-0.002	-0.001	0.001	0.001
$\delta - AS_R^a$	-0.012	-0.019	-0.003	-0.001	-0.001
$\delta + AS_R^a$	0.011	0.016	0.000	0.004	0.002

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.3 伴生铊钨锆矿石样品中氧化钙含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	4.70	17.18	7.14	20.56	6.53
标准值 (%)	4.70	17.20	7.18	20.62	6.50
相对误差 (RE) (%)	0.021	-0.093	-0.571	-0.291	0.431
重复性标准差 S_r (%)	0.048	0.079	0.060	0.091	0.054
重复性变异系数 (%)	1.021	0.458	0.838	0.442	0.831
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.136	0.222	0.169	0.257	0.153
再现性标准差 S_R (%)	0.091	0.126	0.115	0.156	0.144
再现性变异系数 (%)	1.940	0.733	1.611	0.760	2.212
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.258	0.356	0.325	0.442	0.408
$\gamma = S_R / S_r$	1.900	1.601	1.924	1.718	2.661
A	0.676	0.684	0.675	0.680	0.665
测量方法偏倚 (δ)	0.001	-0.016	-0.041	-0.060	0.028
$\delta - AS_R^a$	-0.061	-0.102	-0.119	-0.166	-0.068
$\delta + AS_R^a$	0.062	0.070	0.036	0.046	0.124

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.4 伴生铊钨锆矿石样品中氧化镁含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	1.36	2.30	0.67	1.13	0.60
标准值 (%)	1.39	2.33	0.70	1.14	0.59

表 D.4 伴生铈钨锆矿石样品中氧化镁含量的协作试验统计结果（续）

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
相对误差 (RE) (%)	-2.302	-1.202	-3.714	-0.789	0.847
重复性标准差 S_r (%)	0.025	0.032	0.016	0.026	0.014
重复性变异系数 (%)	1.820	1.386	2.332	2.271	2.309
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.070	0.090	0.044	0.073	0.039
再现性标准差 S_R (%)	0.042	0.068	0.030	0.039	0.023
再现性变异系数 (%)	3.104	2.947	4.521	3.412	3.820
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.119	0.192	0.086	0.109	0.064
$\gamma = S_R / S_r$	1.705	2.127	1.939	1.502	1.654
A	0.681	0.671	0.675	0.689	0.683
测量方法偏倚 (δ)	-0.032	-0.028	-0.026	-0.009	0.005
$\delta - AS_R^a$	-0.060	-0.074	-0.046	-0.036	-0.011
$\delta + AS_R^a$	-0.003	0.017	-0.005	0.017	0.021

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.5 伴生铈钨锆矿石样品中三氧化二铁含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	8	9	9	9	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	12.01	16.27	34.30	8.02	27.99
标准值 (%)	12.01	16.30	34.35	8.08	28.02
相对误差 (RE) (%)	-0.017	-0.172	-0.157	-0.743	-0.118
重复性标准差 S_r (%)	0.065	0.099	0.098	0.092	0.109
重复性变异系数 (%)	0.545	0.608	0.286	1.153	0.389
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.185	0.280	0.277	0.261	0.308
再现性标准差 S_R (%)	0.134	0.173	0.236	0.165	0.210
再现性变异系数 (%)	1.119	1.062	0.687	2.054	0.752
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.380	0.489	0.667	0.466	0.595
$\gamma = S_R / S_r$	2.052	1.747	2.408	1.782	1.934
A	0.672	0.680	0.667	0.679	0.675
测量方法偏倚 (δ)	-0.002	-0.028	-0.054	-0.060	-0.033
$\delta - AS_R^a$	-0.093	-0.146	-0.211	-0.172	-0.175
$\delta + AS_R^a$	0.088	0.089	0.104	0.051	0.108

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.6 伴生铈钨锆矿石样品中三氧化二铝含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	11.19	7.83	1.82	3.80	2.54
标准值 (%)	11.20	7.80	1.82	3.80	2.50
相对误差 (RE) (%)	-0.089	0.333	0.055	0.053	1.640
重复性标准差 S_r (%)	0.058	0.072	0.036	0.053	0.044
重复性变异系数 (%)	0.519	0.917	2.004	1.400	1.746
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.164	0.203	0.103	0.151	0.125
再现性标准差 S_R (%)	0.131	0.166	0.078	0.114	0.098
再现性变异系数 (%)	1.171	2.118	4.288	3.006	3.852
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.371	0.469	0.221	0.323	0.277
$\gamma = S_R / S_r$	2.257	2.310	2.140	2.146	2.207
A	0.669	0.668	0.671	0.671	0.670
测量方法偏倚 (δ)	-0.010	0.026	0.001	0.002	0.041
$\delta - AS_R^a$	-0.097	-0.085	-0.051	-0.075	-0.025
$\delta + AS_R^a$	0.078	0.136	0.054	0.079	0.106

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.7 伴生铈钨锆矿石样品中锰含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.377	0.239	0.0763	0.138	0.0651
标准值 (%)	0.38	0.24	0.077	0.13	0.066
相对误差 (RE) (%)	-0.789	-0.417	-1.299	5.385	-1.515
重复性标准差 S_r (%)	0.007	0.008	0.001	0.009	0.001
重复性变异系数 (%)	1.943	3.166	1.494	6.218	1.781
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.021	0.021	0.003	0.024	0.003
再现性标准差 S_R (%)	0.015	0.014	0.004	0.016	0.003
再现性变异系数 (%)	3.966	5.822	4.718	11.964	4.544
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.042	0.039	0.010	0.047	0.008
$\gamma = S_R / S_r$	2.041	1.84	3.154	1.923	2.554
A	0.673	0.677	0.661	0.675	0.666
测量方法偏倚 (δ)	-0.003	-0.001	-0.001	0.007	-0.001
$\delta - AS_R^a$	-0.013	-0.01	-0.003	-0.004	-0.003

表 D.7 伴生铈钢锆矿石样品中锰含量的协作试验统计结果 (续)

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
$\delta + AS_R^a$	0.007	0.009	0.002	0.019	0.001

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.8 伴生铈钢锆矿石样品中铜含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	1.04	2.79	0.044	0.027	0.097
标准值 (%)	1.05	2.80	0.045	0.028	0.096
相对误差 (RE) (%)	-0.762	-0.214	-2.222	-3.571	1.042
重复性标准差 S_r (%)	0.012	0.032	0.001	0.001	0.002
重复性变异系数 (%)	1.153	1.140	2.639	3.531	1.606
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.034	0.090	0.003	0.003	0.004
再现性标准差 S_R (%)	0.027	0.067	0.003	0.002	0.003
再现性变异系数 (%)	2.561	2.388	6.271	8.045	2.828
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.075	0.189	0.008	0.006	0.008
$\gamma = S_R / S_r$	2.220	2.095	2.378	2.284	1.760
A	0.670	0.672	0.668	0.669	0.679
测量方法偏倚 (δ)	-0.008	-0.006	-0.001	-0.001	0.001
$\delta - AS_R^a$	-0.026	-0.051	-0.003	-0.002	-0.001
$\delta + AS_R^a$	0.010	0.038	0.001	0.001	0.002

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.9 伴生铈钢锆矿石样品中铅含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	2.16	0.055	4.60	0.179	5.11
标准值 (%)	2.17	0.056	4.64	0.18	5.13
相对误差 (RE) (%)	-0.553	-1.786	-0.948	-0.556	-0.390
重复性标准差 S_r (%)	0.023	0.001	0.034	0.009	0.038
重复性变异系数 (%)	1.088	2.301	0.746	4.971	0.738
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.066	0.004	0.097	0.025	0.107
再现性标准差 S_R (%)	0.051	0.002	0.092	0.019	0.077

表 D.9 伴生铊钨锆矿石样品中铅含量的协作试验统计结果 (续)

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
再现性变异系数 (%)	2.352	4.475	1.997	10.405	1.499
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.144	0.007	0.260	0.053	0.217
$\gamma = S_R / S_r$	2.162	1.950	2.679	2.092	2.031
A	0.671	0.674	0.665	0.672	0.673
测量方法偏倚 (δ)	-0.012	-0.001	-0.044	-0.001	-0.020
$\delta - AS_R^a$	-0.047	-0.002	-0.105	-0.013	-0.071
$\delta + AS_R^a$	0.022	0.001	0.017	0.012	0.032

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 D.10 伴生铊钨锆矿石样品中铋含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	8	9	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	4.27	0.15	9.05	1.65	13.84
标准值 (%)	4.26	0.14	9.08	1.66	13.90
相对误差 (RE) (%)	0.305	4.286	-0.319	-0.602	-0.424
重复性标准差 S_r (%)	0.060	0.007	0.040	0.036	0.099
重复性变异系数 (%)	1.409	4.654	0.442	2.198	0.713
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.170	0.019	0.113	0.103	0.279
再现性标准差 S_R (%)	0.139	0.017	0.109	0.076	0.223
再现性变异系数 (%)	3.253	11.806	1.205	4.612	1.611
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.393	0.049	0.308	0.215	0.631
$\gamma = S_R / S_r$	2.308	2.535	2.725	2.098	2.261
A	0.668	0.666	0.664	0.672	0.669
测量方法偏倚 (δ)	0.013	0.006	-0.029	-0.010	-0.059
$\delta - AS_R^a$	-0.080	-0.005	-0.102	-0.061	-0.208
$\delta + AS_R^a$	0.106	0.018	0.043	0.041	0.090

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。