

锆矿石化学分析方法  
第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、  
锌含量的测定 封闭酸溶-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

二〇二〇年十二月

# 目 次

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	1
第三节 主要编制人员.....	5
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	5
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据.....	5
第一节 标准编制的主要原则.....	7
第二节 确定标准主要内容依据.....	7
第三章 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 .....	10
第一节 样品分解方法的确定.....	10
第二节 样品测定方法的确定.....	13
第三节 样品前处理酸体系的选择.....	14
第四节 仪器工作参数的选择.....	18
第五节 样品测定参数.....	18
第六节 标准方法的溯源.....	23
第七节 方法实验室内精密度确定和准确度协作试验 .....	23
第八节 技术经济论证及预期的经济效果.....	47
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况 .....	49
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	51
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	52
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	53
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	54
第九章 废止现行有关标准的建议.....	55
第十章 其他应予说明的事项.....	56

# 《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》（报批稿） 编制说明

## 第一章 工作简况

### 第一节 任务来源

“《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》”是国家重点研发计划课题《重要矿产和土地资源节约综合利用标准研究》（课题编号：2016YFF0201604）中的任务《锶、硼、锡三种矿石的标准分析方法研究》所研制的 5 个标准方法之一（任务编号 2016YFF0201604-3），所属项目为《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究（项目编号：2016YFF0201600）》，所属专项为《国家质量基础共性技术研究与应用》，工作起止年限 2016 年 7 月至 2019 年 6 月。任务的承担单位为：国家地质实验测试中心。

2019 年 11 月，经自然资源部批准，本标准正式列入 2019 年自然资源行业标准制修订工作计划（见自然资办发〔2019〕49 号文《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》），计划号为 201913010。

### 第二节 编制过程

本项工作由 2016 年 6 月开始启动，根据《重要矿产和土地资源

节约综合利用标准研究》课题任务书和实施方案要求,任务《锶、硼、锡三种矿石的标准分析方法研究》的主要研究内容为研制以下 5 个有关锶、硼、锡三种矿石的标准方法:

1、《锶矿石化学分析方法 第 2 部分: 硫量的测定 混合熔剂半熔-重量法》

2、《锶矿石化学分析方法 第 3 部分: 钙、镁、钠、钾、磷量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

3、《锶矿石化学分析方法 第 4 部分: 铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

4、《锡矿石化学分析方法 钴、镍、铜、铅、钍、铀和稀土元素量的测定碘化铵除锡-封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

5、《硼矿石化学分析方法 硼量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

通过方法试验研究最终制定《锶矿石化学分析方法 第 4 部分: 铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》标准方法,本部分为标准方法的编制说明。

#### 一、起草阶段(形成征求意见稿)

按照工作部署,2016 年 7 月至 2017 年 11 月完成了方法试验研究工作,包括 6 个协作试验用样品的采集和制备、均匀性检验、样品前处理方法的选择、用不同原理测试方法对结果进行比对验证、样品的前处理条件研究、样品测定参数和仪器工作条件的选择等,编制了标准分析方法草案和编制说明初稿。

2017 年 12 月 14 日由课题负责牵头单位中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所在郑州组织了一次标准草案征求意见会,聘请国内相关领域的 10 位专家对任务承担单位的标准草案和编制说明文本进

行审查，对标准方法草案和编制说明初稿提出了修改意见。会后根据专家意见对标准方法的草案和编制说明初稿进行了修改。

2017 年 12 月选择了地质行业 10 家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了标准分析方法草案和协作试验样品，2018 年 6 月对 10 家实验室提交的实验数据进行统计分析，2018 年 7 月对部分离群数据进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，于 2018 年 10 月完成了《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法（征求意见稿）》及编制说明（以下简称“《征求意见稿》”）。

## 二、征求意见阶段（形成送审稿）

2018 年 10 月~12 月通过函审的方式将《征求意见稿》广泛征求专家意见。《征求意见稿》共发送至 30 家单位，包括原国土资源部直属的科研院所和各省局实验室，除此之外还有中国地质大学（北京）、武警黄金地质研究所、中国冶金地质总局正元地质勘查院、河南有色地勘总院、中材地质工程勘察研究院和北矿检测技术有限公司等原国土资源部系统外的单位。收到《征求意见稿》后回函并有意见的有 25 家单位数，全部同意将《征求意见稿》修改后送审并报批。

2019 年 1 月~5 月，根据函审收集的专家的意见，对《征求意见稿》进行了修改完善，征求意见过程中总共收集意见 97 条，采纳 67 条，部分采纳 3 条，未采纳 27 条，未采纳和部分采纳的均给出了未采纳原因的具体说明，详细情况见《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》征求意见汇总处理表的表 1 部分。最终形成了《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-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。

### 三、审查阶段（形成报批稿）

2019 年 6 月 21 日至 23 日，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在北京召开标准审查会，对国家地质实验测试中心提交的《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-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。审查结论为“同意通过审查，修改完善后作为自然资源部行业标准申报”。TC 全体委员人数为 25 人，实际投票 21 人，18 人同意通过，3 人回避，技术专家共 3 人同意通过。

2019 年 7 月至 2020 年 9 月，标准起草人根据会议纪要和标准审查专家纪录表上专家提出的意见对标准方法（送审稿）及编制说明修改完善后形成报批稿。专家意见处理情况见《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法（报批稿）》征求意见汇总处理表的表 2 地质矿产实验测试分技术委员会审查意见汇总表。

2020 年 10 月，随着《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）》的发布和实施，标准主要起草人于 2020 年 10 月参加了自然资源部经济研究院组织的“自然资源标准化能力建设及标准质量提升培训班”网络培训，学习了新版《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）》和网络模板的使用。又按照 GB/T 1.1—2020 对标准方法报批稿的文本格式按照新的起草规则进行了修改，增加了“3 术语和定义”部分，对标准方法的文字的其他细节部分也按新的规则进行了修改。2020 年 12 月修改完成最终形成《锶矿石化学分析方法 第 4

部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法(报批稿)》、编制说明及征求意见汇总处理表。

### 第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	孙德忠	本科	分析化学	教授级高工	30	制定项目设计书,指导方法试验、组织方法精密度协作试验与数据统计分析,标准文本及编制说明编写和修改
2	许春雪	博士	分析化学	研究员	18	参与方法试验和方法验证工作
3	王 蕾	大学	分析化学	高工	19	参与方法试验和方法验证工作
4	马生凤	硕士	环境矿物学	教授级高工	20	参与方法试验和方法验证工作
5	安子怡	硕士	分析化学	高工	14	参与方法试验和方法验证工作
6	陈宗定	硕士	化学工艺	助研	5	参与方法试验和方法验证工作

### 第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 10 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业的实验室的平均测试水平：

(1) 福建省地质测试研究中心（原国土资源部福州矿产资源监督检测中心）

(2) 湖北省地质实验测试中心（原国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）

(3) 吉林省地质科学研究所（原国土资源部长春矿产资源监督检测中心）

(4) 中国地质调查局西安地质调查中心

(5) 新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（原国土资源部乌鲁木齐矿产资源监督检测中心）

(6) 湖南省地质测试研究院（原国土资源部长沙矿产资源监督检测中心）

(7) 辽宁省地质矿产研究院（原国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心）

(8) 国家地质实验测试中心

(9) 浙江省地质矿产研究所（原国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）

(10) 中国地质调查局南京地质调查中心



## 第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 第一节 标准编制的主要原则

分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高工作效率的基础上尽量降低使用成本。标准方法应同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

### 第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循《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》的规定编写。方法标准还要参照《GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准》、《GB/T 14505-2010 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

#### 一、方法检出限（D.L）

方法检出限（D.L）是指特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检测出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

方法检出限 (D.L) 是指特定分析方法中, 分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 12 个实验室全流程试剂空白, 按照方法附录中规定的仪器条件, 将仪器调整到最佳状态, 连续测定值的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度。

二、方法定量限 (测定范围下限) 是指特定分析方法中, 分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度, 也就是说其置信度要比方法检出限更高, 就是测定范围的下限。目前采用 12 个实验室全流程试剂空白, 连续测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析物浓度, 作为定量分析下限的估计值。

三、方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液, 按照方法中规定的实验条件, 测定方法的计数率  $I_s$ —浓度校准曲线, 测定该实验条件下被测物质符合 Beer 定律的浓度范围, 通过线性回归方程一次拟合度检验, 本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数  $\gamma \geq 0.999$ 。测定上限的浓度是根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数 2000 并参照锗矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌的常规含量确定的。

四、精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1—2004 《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 1 部分: 总则与定义》的要求, 邀请了 10 个实验室参加方法准确度协作试验, 将 6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室, 要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据, 然后根据 GB/T 6379.2—2004 《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》来对数据统计计算, 计算出各元素重复性标准差  $S_r$  和重复性限  $r$ 、再现性标准差  $S_R$  和再现性限  $R$ 、以及它们和含量水平  $m$  之间的函数关系式。正确度是依据《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》计算出测量方法的偏倚  $\delta$ 。

### 第三章 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

#### 第一节 样品分解方法的确定

已知锶矿物有 10 多种，其中主要锶矿物有天青石、菱锶矿、钡天青石等。天青石是化学组成为  $\text{SrSO}_4$  的晶体，菱锶矿的化学组成为  $\text{SrCO}_3$ 。锶矿石主要分析项目有氧化锶和三氧化硫，其次是氧化钡、氧化钙、氧化镁。根据工业上的不同要求可增加测定二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氟、二氧化碳、氧化钠、氧化钾、伴生的微量元素以及锶矿物的物相分析等。

锶矿物虽然多数不完全溶于酸，但其中的硅酸盐矿物相还是可以采用氢氟酸-高氯酸等酸溶法处理。通常采用碳酸钠在铂坩埚中熔融分解锶矿石，使硫酸锶转化为碳酸锶，过滤与硫酸根分离；碳酸盐沉淀酸溶后测定锶、钡、氧化钙和氧化镁等，滤液可用硫酸钡重量法测定三氧化硫。锶矿石也可用碳酸钠和过氧化钠在刚玉坩埚、银坩埚或镍坩埚中熔融分解，也可用氢氧化钠和过氧化钠等强碱全熔使矿样分解完全，不过滤直接酸化，但酸化后大量的硫酸根仍在体系中，会与溶液中的锶、钡形成沉淀。试验证明，氢氧化钠和过氧化钠全熔直接酸化的系统溶液用来测定锶，结果明显比半熔法偏低，钡也略有偏低。而 Ca、Mg、Fe、Al、K、Si 结果均为满意。

《锶矿石化学分析方法 第 1 部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用碳酸钠、草酸和硝酸钾半熔分解样品，热水提取，过滤，盐酸溶解沉淀，用等离子体全谱直读光谱仪测定锶、钡、铝、钙、镁、铁等成矿

成分和部分造岩元素。《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》采用第 1 部分的滤液测定硫。《锶矿石化学分析方法 第 3 部分：铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》则是采用混合酸消解等离子体全谱直读光谱仪测定碱熔体系不能测定的锶矿石钾、钠、钛、磷等这些元素重要的造岩元素。其他伴生微量元素铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌等，这些元素的含量一般较低，且有的如锰、钛、铅等属于两性金属元素，碱熔会出现不能完全沉淀的现象，而碱熔体系的含盐量较高，需要高倍稀释才能测定，会使微量元素的检出限达不到测定要求。所以对于锶矿石中伴生的多金属元素铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌等多用的是酸溶法。

常见的酸溶分析方法是氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸四酸溶解，但该方法具有较大的局限性：样品分解不完全，会造成难溶元素分析结果严重偏低，易挥发元素损失，污染也不易控制。加压封闭酸溶法比常压四酸溶样法有了显著的改进。该方法采用  $\text{HF-HNO}_3$  在高温高压下长时间溶样，保证了大多数难溶元素的完全分解，同时易挥发元素在密封条件下也不会损失。由于在溶样过程中酸不挥发而在系统内反复回流，仅用很少量的纯化酸即可完成样品分解，而且环境污染的可能性也大大降低，从而保证了很低的空白值，而且由于溶矿效率高，节省溶剂，是简单快速的绿色前处理技术。

本项目组于 2013 年至 2015 年承担了中国地质调查局地质调查项目《制定锶矿石成分分析标准物质和标准方法》，项目研制了 4 种锶矿石成分分析标准物质并制定了《锶矿石化学分析方法 第 1 部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，国家重点研发计划任务研制的 3 个锶矿石标

准方法和地调项目制定的锶矿石标准方法组成了锶矿石系列标准方法。

条件实验：用混合酸消解（具体见《锶矿石化学分析方法 第3部分：铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》前处理步骤）和封闭酸溶具体见《锶矿石化学分析方法 第4部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》前处理步骤）上机溶液的稀释倍数均为 2000 倍，两种前处理体系对锶矿石的进行电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。分析结果见表 2。

表 2 封闭酸溶和混合酸消解测定结果比较

单位为  $\mu\text{g/g}$

标样号	元素	认定值	封闭酸溶 均值 <sup>a</sup>	混合酸消 解均值 <sup>a</sup>	封闭酸溶 相对误差 (RE)	混合酸消 解相对误差 (RE)
GBW07392	Li	30.3	28.0	32.7	-7.6	7.9
	Ti <sup>b</sup>	0.348	0.363	0.332	4.3	-4.6
	Cr	32.6	33.9	28.8	4.0	-11.6
	Mn	115.1	117	102	1.6	-11.4
	Ni	18.3	19.4	18.8	6.0	2.7
	Cu	237	233	241	-1.7	1.7
	Zn	50.7	50.7	52.1	0	2.8
	Mo	1.27	1.36	1.34	7.1	5.5
	Pb	29.9	30.9	27.5	3.3	-8.0
GBW(E) 070200	Li	9.7	9.0	9.1	-7.2	-6.2
	Ti <sup>b</sup>	0.083	0.086	0.077	3.6	-7.2
	Cr	14.3	14.5	11.4	1.4	-20
	Mn	156	169	149	8.3	-4.5
	Ni	6.3	6.80	6.52	7.9	3.5
	Cu	56.5	56.2	58.3	-0.5	3.2

标样号	元素	认定值	封闭酸溶 均值 <sup>a</sup>	混合酸消 解均值 <sup>a</sup>	封闭酸溶 相对误差 (RE)	混合酸消 解相对误差 (RE)
	Zn	15.1	15.8	15.1	4.6	0
	Mo	0.41	0.43	0.4	4.9	-2.4
	Pb	7.0	6.79	6.48	-3.0	-7

注<sup>a</sup>:为 4 次测定结果均值

注<sup>b</sup>:单位为%

从表 2 可以看出,除了 Li 以外,大部分元素封闭酸溶的结果比四酸溶矿结果高。说明封闭酸溶的溶矿比较完全。特别对于钛、铬、锰等难溶金属氧化物的溶矿效率明显比四酸要高。因此选用封闭酸溶做为该标准方法的前处理方法。

## 第二节 样品测定方法的确定

近几十年来,随着仪器分析技术的发展,锶矿石分析测定正在向着直接、快速、多元素仪器分析的方向发展,如原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和 X 射线荧光光谱法(XRF)等。X 射线荧光光谱法对样品前处理还存在一定的局限性以及目前还缺少天青石、菱锶矿等国家一级标准物质,特别是高含量锶的标准物质等问题,都影响它的广泛使用。而原子吸收光谱法(AAS)是单元素分析方法,并且某些元素的检出限也达不到测定要求。

近十几年来,具备灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、干扰少、可同时进行多元素测定等的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术得到了迅速发展,并应用于地质样品的元素分析。

### 第三节 样品前处理酸体系的选择

有关岩石矿物的酸溶法有大量的相关文献报导，氢氟酸加上硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸等混合酸的组合体系多种多样。酸溶法中，盐酸或硝酸很少单独用来分解硅酸盐样品，因为主成份二氧化硅必须加氢氟酸才能分解。而其多余氢氟酸需加入高沸点的高氯酸或硫酸才能完全除尽，由于硫酸的沸点（338℃）比高氯酸（203℃）沸点高，用电热板赶酸比较困难，并且赶酸过程中浓硫酸极易崩溅而造成样品的损失，Ca、Pb、Ba、Sr 等微量元素与硫酸根生成难溶化合物；而 Al 和 Fe 的硫酸盐，冒烟时温度不宜过高，否则一旦脱水，极难再溶解。所以不建议用于在岩石矿物主成份测定的溶矿中使用硫酸，而高氯酸有强氧化性，和还原性强的矿物在密闭体系中易发生爆炸，所以尽量避免用于密闭体系中。而当样品中的铁、锰含量较高时，还需加入盐酸。

#### 一、提取酸的选择

经过考虑，本方法采用氢氟酸-硝酸密闭消解，用王水溶液（1+1）和硝酸溶液（1+1）两种提取酸，提取残渣，进行复溶。

前处理流程为：

方法一：

（一）将 0.05 g 试料置于密封溶样罐的内罐中。加入 1 mL 氢氟酸和 1 mL 硝酸，盖上坩埚盖后，套上外套，密封。将密封溶样罐放入干燥箱中，190℃加热 40 h。冷却后取出内罐，置于多孔控温电热板上 165℃加热蒸干，再加入 0.5 mL 硝酸，加热蒸干，重复操作此步骤一次，赶尽氢氟酸。

（二）加入 5mL 硝酸溶液（1+1），再次密封，放入干燥箱中，155℃加热 6 h。冷却后取出内罐，将溶液移入 25 mL 塑料比色管（以



避免玻璃器皿可能造成锌污染)中,用水稀释至刻度摇匀。分取 2.5 mL 试料溶液置于 10 mL 塑料比色管中用硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,摇匀。

方法二:步骤(一)与方法一相同,步骤(二)改为用 5mL 王水(1+1)提取并入干燥箱复溶。再用王水溶液(5+95)稀释。对锑矿石的测定结果见表 3。

表 3 封闭酸溶硝酸复溶和王水复溶测定结果比较

单位为  $\mu\text{g/g}$

标样号	元素	认定值	硝酸复溶 均值 <sup>a</sup>	王水复溶 均值 <sup>a</sup>	硝酸复溶 误差(RE)	王水复溶 均值(RE)
GBW 07392	Li	30.3	20.1	30.1	-34	-0.7
	Ti <sup>b</sup>	0.348	0.363	0.359	4.3	3.2
	Cr	32.6	33.9	43.4	4.0	33
	Mn	115.1	117	114	1.6	-1.0
	Ni	18.3	19.4	19.3	6.0	5.5
	Cu	237	233	243	-1.7	2.5
	Zn	50.7	50.7	52.5	0	3.6
	Mo	1.27	1.36	1.31	7.1	3.1
	Pb	29.9	30.9	30.4	3.3	1.7
GBW(E) 070200	Li	9.7	9	9.9	-7.2	2.1
	Ti <sup>b</sup>	0.083	0.086	0.089	3.6	7.2
	Cr	14.3	14.5	16.1	1.4	12.6
	Mn	156	169	160	8.3	2.6
	Ni	6.3	6.80	6.72	7.9	6.7
	Cu	56.5	56.2	58.9	-0.5	4.2
	Zn	15.1	15.8	16.0	4.6	6.0
	Mo	0.41	0.43	0.37	4.9	-9.8
	Pb	7.0	6.79	7.51	-3.0	7.3

注<sup>a</sup>:为四次测定结果均值

注<sup>b</sup>:单位为%

从表 3 可以看出,用王水复溶提取可以使锂的测定结果比较满意,但是由于  $^{17}\text{Cl}^{16}\text{O}$  和  $^{15}\text{N}^{37}\text{Cl}$  的会使  $^{52}\text{Cr}$  产生严重的复合离子干扰。所以为了测定锆矿石中比较重要的伴生矿物还是选择用硝酸溶液作为提取复溶酸。

## 二、称样量的确定

使用三种称样量, 25 mg 样品+1mL HF+1mL HNO<sub>3</sub>、50 mg 样品+1 mLHF+1 mLHNO<sub>3</sub>、100 mg 样品+2mL HF+2mL HNO<sub>3</sub> 其他条件和标准方法的条件一致,最后稀释倍数也一致(均为 2000 倍),测量介质均为 5%硝酸介质。

得到三种称样量的测定结果见表 4

表 4 封闭酸溶不同称样量的测定结果比较

单位为  $\mu\text{g/g}$

标样号	元素	认定值	25 mg	50 mg	100 mg	25 mg (RE)	50 mg (RE)	100 mg (RE)
GBW 07392	Li	30.3	28.3	20.1	14.9	-6.6	-34	-51
	Ti <sup>a</sup>	0.348	0.355	0.353	0.342	2.0	1.4	-1.7
	Cr	32.6	33.1	32.9	31.4	3.0	0.9	-3.7
	Mn	115.1	117	117	115	1.6	1.6	0
	Ni	18.3	19.2	19.4	19.5	4.9	6.0	6.6
	Cu	237	235	233	238	-0.8	-1.7	0.4
	Zn	50.7	51.2	50.7	52.3	1.0	0	3.2
	Mo	1.27	1.40	1.36	1.30	10.2	4.6	0.0
	Pb	29.9	30.5	30.9	27.5	2.7	3.3	-8.0
GBW (E) 070200	Li	9.7	9.48	9.02	8.38	-2.2	-7.0	-14
	Ti <sup>a</sup>	0.083	0.085	0.086	0.079	2.4	3.6	-4.8
	Cr	14.3	14.6	14.5	13.8	2.1	1.4	-3.5
	Mn	156	168	169	156	7.7	8.3	0
	Ni	6.3	6.22	5.85	6.35	-1.2	-7.1	-7.1

标样号	元素	认定值	25 mg	50 mg	100 mg	25 mg (RE)	50 mg (RE)	100 mg (RE)
	Cu	56.5	55.8	56.2	53.5	-1.2	-0.5	-5.3
	Zn	15.1	16.3	15.6	14.8	7.9	3.3	-2.0
	Mo	0.41	0.46	0.43	0.40	12	4.9	-2.4
	Pb	7.0	6.81	6.79	4.85	-2.7	-3.0	-31

注<sup>a</sup>:单位为%

从上表可以看出,随着称样量加大测定值有减小的趋势,特别是对于锂、铬、锌、钼、铅等元素比较明显,100 mg 称样量尽管酸的加入量也增大了,但是明显比 50 mg 和 25 mg 的测量值小,50 mg 和 25 mg 相比测量值减少的不是很明显。尽管 25mg 称样量样品溶的最完全,但是考虑到样品的代表性和加工制备的粒度和均匀性成本要求,还是称样量还是选择 50mg 比较合适。

### 三、上机测定溶液的稀释倍数

我们平时做一般的土壤岩石,在质谱检测时,大多采用 1000 倍的稀释倍数据上机。即:定容体积 (mL)/称样量 (g)=1000,而锆矿石中的 SiO<sub>2</sub> 的含量比较低,其主成分锆、钡、钙、镁、铁、铝在酸溶前处理过程中不能挥发,特别是其主成分硫酸根也保留在溶液中,所以上机测定溶液的含盐量比较高,按常规 1000 倍的稀释倍数上机测定时,内标的计算比下降得非常严重,标准溶液回测回收率也很低。所以只能采用高倍稀释的方式降低其含盐量。最终稀释倍数确定为 2000 倍。

### 四、内标的选择

内标的作用是:可以校正样品的基体影响,校正信号的漂移。内标的选择条件是:其化学性质和物理性质与待测元素性质尽可能一致;其在等离子体中的行为能反应待测元素的行为;内标元素不应该有同质异位素或多原子离子的干扰;应具有较好的灵敏度;试样中应不含

有作为内标的元素，或含量非常低；

由于主元素锶的  $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$  复合离子的干扰在质谱测量时不能用  $^{103}\text{Rh}$  作内标。经过电感耦合等离子体质谱仪全谱定性扫描发现，锶矿石中  $\text{In}$  含量和  $\text{Sn}$  的含量都极低，可以用  $^{115}\text{In}$  和  $^{187}\text{Re}$  作内标分别做为高中、低元素的测量内标，并且  $^{115}\text{In}$  也不会受到  $^{114}\text{Sn}$  的同质异位同位素干扰，但注意混合标准溶液里不能有  $\text{In}$  和  $\text{Sn}$ 。

#### 第四节 仪器工作参数的选择

本方法的测量条件实验是在 PE 公司的电感耦合等离子体质谱仪 NexION 300D 上进行的由于为多元素分析，要兼顾各元素的结果，经过仪器测量条件实验优化得到仪器的参考工作参数见表 5，不同的厂家的仪器，工作参数各不相同，需要根据所测样品做仪器测量条件实验来确定。

表 5 电感耦合等离子体原子发射质谱仪工作参考条件

仪器参数	设定值
ICP 功率 (W)	1300
冷却气流量 (L/min)	18.0
辅助气流量 (L/min)	1.2
雾化气流量 (L/min)	0.90
进样泵速 (r/min)	24
清洗泵速 (r/min)	48
雾化器类型	玻璃同心雾化器

#### 第五节 样品测定参数

本部分适用于锶矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌的测定。

## 一、测定元素及同位素选择

电感耦合等离子体质谱分析技术在元素测定中具有很宽的线性动态范围，一般为 5~8 个数量级。由于本方法测定的是锆矿石中的痕量超痕量伴生元素，而且样品测定溶液的稀释倍数比较高。所以尽量选择同位素丰度较高而干扰较少的同位素作为分析同位素，选用的分析同位素见表 6。

表 6 分析同位素、内标同位素及干扰信息

分析同位素	内标	干扰注释	监测同位素
$^{47}\text{Ti}$	$^{115}\text{In}$		
$^{52}\text{Cr}$	$^{115}\text{In}$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	
$^{55}\text{Mn}$	$^{115}\text{In}$		
$^{60}\text{Ni}$	$^{115}\text{In}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$	$^{42}\text{Ca}$
$^{63}\text{Cu}$	$^{115}\text{In}$	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{47}\text{Ti}$
$^{66}\text{Zn}$	$^{115}\text{In}$	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$	$^{47}\text{Ti}$
$^{98}\text{Mo}$	$^{115}\text{In}$	$^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$ ,	$^{58}\text{Fe}$
$^{208}\text{Pb}$	$^{185}\text{Re}$		

## 二、测量元素的标准溶液的配制

根据根据锆矿石的中各元素含量，初步确定电感耦合等离子体质谱可分析元素，选择元素分析用同位素，配制标准工作溶液的元素组合、浓度、介质见表 7。

制备多元素标准工作溶液时一定要注意元素间的相容性和稳定性。应对单元素标准储备溶液进行检查以避免杂质影响标准的准确度。新配好的标准溶液应转移至经过酸洗的、未用过的聚丙烯瓶中保存，并定期检查其稳定性。

表 7 标准工作溶液

单位为 $\mu\text{g/mL}$ 

序号	溶液名称	元素及元素组合	元素浓度	溶液介质
1	钛标准工作溶液	Ti	100	硝酸溶液 (1+4)
2	钼标准工作溶液	Mo	0.500	硝酸溶液 (1+4)
3	混合标准工作溶液 1	Cr, Ni, Pb	5.00	硝酸溶液 (1+4)
4	混合标准工作溶液 2	Mn, Cu, Zn	10.0	硝酸溶液 (1+4)
注1: 配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液, 0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存, 有效期6个月; 稀释至1 $\mu\text{g/mL}$ ~10 $\mu\text{g/mL}$ 或其他适当浓度时, 0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存, 有效期1个月。 注2: 注意定期检查混合标准工作溶液, 如发现混浊或在使用中发现元素含量发生变化, 则需要重新配制。				

用标准工作溶液配制校准溶液系列。配制的钛校准溶液系列质量浓度见表 8。多元素混合校准溶液系列质量浓度见表 9, 校准溶液的介质为硝酸溶液 (2+98)。

表 8 钛校准溶液系列

单位为  $\text{ng/mL}$ 

序号	元素	钛系列 1	钛系列 2	钛系列 3	钛系列 4	钛系列 5
1	Ti	50.0	200	500	1000	2000
注1: 依据样品溶液中钛质量浓度水平, 适当调整校准系列中钛质量浓度范围。 注2: 配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液, 0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存, 有效期6个月; 稀释至1 $\mu\text{g/mL}$ ~10 $\mu\text{g/mL}$ 或其他适当浓度时, 0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存, 有效期1个月。						

表 9 多元素混合校准溶液系列

单位为  $\text{ng/mL}$ 

序号	元素组合	组合系列 1	组合系列 2	组合系列 3	组合系列 4	组合系列 5
2	Mo	0.0500	0.200	0.500	0.800	1.00
3	Cr, Ni, Pb	5.00	10.0	25.0	40.0	50.0

序号	元素组合	组合系列 1	组合系列 2	组合系列 3	组合系列 4	组合系列 5
4	Mn, Cu, Zn	10.0	50.0	100	160	200
注1：校准溶液元素质量浓度可以根据样品测定溶液的元素含量进行调整。 注2：配制浓度为100 µg/mL及以上的校准溶液，0 °C~5 °C下避光密闭保存，有效期6个月；稀释至1 µg/mL~10 µg/mL或其他适当浓度时，0 °C~5 °C下避光密闭保存，有效期1个月。						

### 三、方法检出限和测定范围

方法检出限及测定范围见表 10。表 10 列出元素测定上限的浓度是根据现有锑矿石样品的最高含量确定的，因为电感耦合等离子体质谱仪的线性范围为一般可达 5~8 个数量级，而本方法由于是矿石检测方法，为了降低溶液含盐量，上机测定溶液稀释倍数也比较高达到 2000 倍，测定的都是锑矿石中的痕量和超痕量元素，即使产生超曲线线性范围的情况，也可以通过减少称样量，增加稀释体积实现线性响应测定。

表 10 方法检出限和测定范围

单位为 µg/g

成分	方法检出限	测定范围	成分	方法检出限	测定范围
Cr	0.05	1.5~200	Ni	0.03	1.0~200
Cu	0.07	0.2~400	Pb	0.15	0.5~200
Mn	0.15	0.5~400	Ti	1.0	3.0~4000
Mo	0.07	0.2~20	Zn	0.7	2.0~400

### 四、质谱干扰和非质谱影响及扣除

ICP-MS 的干扰可分为两大类：“质谱干扰”和“非质谱干扰”或称“基体效应”第一类干扰可进一步分为四类：①同量异位素重叠干扰；②多原子离子干扰；③难熔氧化物干扰；④双电荷离子干扰。第二种类型的干扰大体上可分为①抑制和增强效应；②由高盐含量引起的物理效应。

同量异位素的干扰是样品中与分析离子质量相同的其他元素的同位素引起的质谱重叠干扰,可以通过选择无干扰同位素或数学校正公式解决之。

多原子离子质谱干扰是 ICP-MS 中见到的最严重的干扰类型,有来自等离子体中氩与空气中的氮、氧、氢结合形成的干扰,也有溶样过程所用酸引进的干扰。这些干扰可以通过冷却雾室或膜去溶装置等措施减少进入等离子体中的水蒸气量,使 O 和 H 复合离子的干扰大大减少。正确的 RF 功率,特别是雾化器的流量对信号的响应、多原子离子、氧化物和双电荷离子的产率有很大影响。可以通过仪器参数最佳化使许多质谱干扰离子的产率降低。

本标准将多原子离子的干扰通过引入已知质量浓度的干扰成分标准溶液,测得的相当待测成分的等效质量浓度,求干扰系数的方法进行校正。 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$  对  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$  对  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$  对  $^{98}\text{Mo}$  的干扰就是通过这个方式扣除。

非质谱干扰则通过引入内标的方式加以校正。

## 五、介质酸度的选择

锆矿石经硝酸、氢氟酸分解, Si 生成  $\text{SiF}_4$  挥发而去除, 锆矿石的其他被测元素则被溶解成试液。用电感耦合等离子体质谱仪测定试液中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌的量。为了避免  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$  对  $^{52}\text{Cr}$  测定的干扰,不引入盐酸溶液。在浓度(质量分数 2 % ~ 10 % 的硝酸介质范围测量,对被测元素的发射强度及信背比影响并不明显,但考虑到酸度过小不利于试样的提取和保存,酸度过大会造成试剂浪费并对仪器有腐蚀作用,我们选用 5% 硝酸溶液做为样品的测定介质。



## 第六节 标准方法的溯源

地质矿产实验测试主要以标准方法作为日常测试工作的技术依据，以标准物质作为实物标准用于质量监控和方法确认、仪器校准、量值溯源及结果验证。权威方法(Definitive Method)是能直接追溯到国际基本单位或基本常数，有坚实的理论基础和严格的数学表达的方法。它的精密度、准确度、测量范围和稳定性已经过严谨地研究与验证，具有最高水平。目前国际公认的化学测量权威方法有精密库仑法、同位素稀释质谱法、重量法、容量法、凝固点下降法等。

由此可以用重量法、容量法等权威方法和其他标准方法同样可以进行量值溯源，通过多家实验室定值用的权威方法、现有锶矿石标准方法和所研制的等离子质谱标准方法分析结果比较验证锶矿石标准方法，并采用有证标准溶液添加回收法，来保证标准方法协作试验数据统计参数的正确度和标准物质成分分析的定值分析结果的准确度。

## 第七节 方法实验室内精密度确定和准确度协作试验

### 一、方法精密度协作试验样品的选择和制备

根据 GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第一部分：总则与定义，用于方法准确度试验的物料必须满足代表性、均匀性和较大的水平变化范围。而本项目组于 2013 年至 2015 年承担的中国地质调查局地质调查项目《制定锶矿石成分分析标准物质和标准方法》，采用标准方法和标物定值同时开展的创新方式，而辽宁省地质矿产研究院也同时研制了四个锶矿石标准物质。锶矿石标物候选物每个标准物质 100-150 公斤，制备采用无污染球磨粉碎技术，研细至候选物通过 0.074mm 筛的过筛率达到 99.9%。采用 10 个实验

室合作定值的方式，采用多种不同的方法对标准物质中的 40 种成分的含量进行了定值。定值之前对标准物质进行了均匀性检验，经单因素方差分析，结果表明标物候选物的均匀性良好，满足方法准确度试验的物料的需求，我单位研制的四个锶矿石标准物质其中三个已于 2018 年 8 月被批准国家一级标准物质，另一个获批国家二级标准物质，而选用辽宁省地质矿产研究院的研制的两个标准物质也分别被批准为国家一级和二级标准物质。具体数据见《锶矿石成分分析标准物质研制报告》。由于锶矿石候选物定值采用 10 家实验室联合定值的方式，由各实验室选定不同的方法进行分析，多种分析方法的结果相互验证，保证结果的准确可靠，认为标物候选物的认定值可以作为方法精密度协作试验样品的可接受参照值  $\mu$ 。

方法精密度试验样品编号见表 11，验证样品各元素的标物认定值见表 12，尽量保证被测成分尽力覆盖涵盖较大的水平范围，并且样品包含锶的主要两种矿物：天青石（ $\text{SrSO}_4$ ）和菱锶矿（ $\text{SrCO}_3$ ）。

表 11 精密度协作试验样品编号表

序号	外发编号	标物编号	样品名称
1	NBFSr-1	GBW7392	天青石
2	NBFSr-2	GBW7393	天青石
3	NBFSr-3	GBW7394	天青石
4	NBFSr-4	GBW(E)70200	天青石
5	NBFSr-5	GBW7395	菱锶矿
6	NBFSr-6	GBW(E)70203	菱锶矿

## 12 精密度协作试验样品各成分的认定值

单位为  $\mu\text{g/g}$

元素	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
Cr	32.6	24.6	7.6	14.3	-	-
Cu	237	57.9	2.2	56.5	2.57	14.2
Mn	115.1	46.3	168.8	156	-	-
Mo	1.27	1.16	0.21	0.41	-	-
Ni	18.3	9.6	2.5	6.3	-	-
Pb	29.9	24.7	2	7	-	-
Ti	0.348*	0.288*	83.9	833	288	0.192*
Zn	50.7	33.6	5	15.1	7.19	59.2

注：\*单位为%

### 二、实验室内分析方法精密度准确度验证试验

首先对上述 4 个精密度协作试验样品进行了实验室内精密度，即用本方法对 6 个精密度协作试样进行 12 次重复测定，检验方法的精密度与准确度，验证结果见表 13~20。

表 13 Cr 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$

试验 样品	认定 值	本法 12 次测定值	平均 值	s	RSD /%	RE/ %
GBW 7392	32.6	32,31.5,33.1,32.5,32.5,33.9,30.7,30.6, 29.7, 30.7,33.9,32.6	32.0	1.4	4.2	-1.8
GBW 7393	24.6	24.7, 24.1,22.7,21.8,24.2,23.4,24, 23.7, 22.4,22.2, 24.6,24.2	23.5	1.0	4.2	-4.5
GBW 7394	7.6	7.46, 7.32,7.92,7.91,7.7,7.79,7.46, 7.74, 8.08,7.26, 7.82,7.54	7.67	0.26	3.4	0.9
GBW(E) 70200	14.3	14.2,13.9,13.1,14.2,15.5,13,13, 14.9, 13.4, 13.3, 13.5,14.5	13.9	0.8	5.8	-2.8

表 14 Cu 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/%
GBW 7392	237	249,240,224,236,238,238,238,237,247, 229,23,228	237	7	3.0	0.0
GBW 7393	57.9	61.2,62.4,61.8,59.1,55.4,57.9, 59.7, 62.5, 55.8,56.7,57.4,57.1	58.9	2.6	4.4	1.7
GBW 7394	2.2	2.51, 2.48,2.71,2.4,2.21,2.4,2.52, 2.73, 2.34, 2.62,2.33,2.34	2.47	0.16	6.5	12
GBW(E) 70200	56.5	55.5,55,55.3,55.6,57.2,55.4,57.3, 57.6, 55.8, 53.7, 54.8, 54.6	55.7	1.2	2.1	-1.4

表 15 Mn 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/%
GBW 7392	115	127,112,116,117,108,115,118, 115,118, 113,114,112	115	5	4.0	0.0
GBW 7393	46	46.3,47.1, 46.9,50.1,44.5,48.3, 46.5, 46.4, 48.8, 48.7,47.9,49	48	2	3.2	4.3
GBW 7394	169	173,177,169,175,185,170,168, 171,171, 167,159,170	171	6	3.6	1.2
GBW(E) 70200	156	157,156,160,157,153,160,154, 161,153, 166,155,155	157	4	2.5	0.6

表 16 Mo 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/%
GBW 7392	1.27	1.28, 1.32,1.16,1.18,1.22,1.17, 1.17,1.21, 1.1, 1.09,1.26,1.35	1.21	0.08	6.6	-4.7
GBW 7393	1.16	1.06,1.16,1.12,1.12,1.04,1.17, 1.27, 1.32,1.11,1.06,1.15,1.16	1.15	0.08	7.2	-0.9
GBW 7394	0.21	0.18, 0.14,0.15,0.11, 0.13,0.18, 0.12, 0.13, 0.14, 0.2,0.24,0.11	0.15	0.04	26	-29
GBW(E) 70200	0.41	0.40,0.39, 0.45,0.37,0.49,0.38, 0.37, 0.40, 0.40, 0.41, 0.32, 0.37	0.40	0.04	11	-2.4

表 17 Ni 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/ %
GBW 7392	18.3	20,18.1,19.4,19.2,18.6,18.7,19.1, 18.7, 19.5, 18.2,18.9,18.9	18.9	0.5	2.9	3.3
GBW 7393	9.6	9.21,9.58,9.07,9.48,9.26,9.76, 9.11,9.71 9.78,9.47,9.22,9.04	9.39	0.27	2.9	-2.2
GBW 7394	2.5	2.56,2.73, 2.42,2.81,2.92,2.63,2.5, 2.68, 2.52, 2.8,2.48,2.72	2.65	0.15	5.8	6.0
GBW(E) 70200	6.3	6.12,6.39,6.35,6.38,6.24,6.37, 6.46, 6.47, 6.04,6.76, 6.24,6.17	6.33	0.19	3.0	0.5

表 18 Pb 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/ %
GBW 7392	29.9	28.4,28.2,28.8, 28.2,28.8,32.9, 27.9,28, 27.2,27.7,31.1,28.3	28.9	1.59	5.5	-3.3
GBW 7393	24.7	23.3,23.9,23.9,24.5,23.4, 25.7, 23.6, 25.4, 24.2,24.5,24.2,24.1	24.2	0.73	3.0	-2.0
GBW 7394	2.00	2.60,2.67,2.21,2.61,2.61, 2.54, 2.71,2.55, 2.29, 2.48,2.68,2.97	2.58	0.20	7.6	29
GBW(E) 70200	7.00	6.75,6.66,6.64,6.46,6.88, 6.37, 6.55,6.67, 6.07, 6.86,6.95,6.7	6.63	0.24	3.7	-5.3

表 19 Ti 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为 %

试验样品	认定值	本法 12 次测定值	平均值	s	RSD /%	RE/ %
GBW 7392	0.348	0.346,0.348,0.351,0.336,0.353, 0.354, .346,0.350,0.348,0.340, 0.351,0.347	0.347	0.005	1.5	-0.3
GBW 7393	0.288	0.288,0.285,0.294,0.306,0.299, 0.295, 0.302,0.312,0.305,0.305, 0.301,0.301	0.299	0.008	2.6	3.8
GBW 7394*	83.9	82.4, 89.9,89.9,89.9,89.9,82.4, 82.4, 82.4, 89.9,87.4, 89.9, 82.4	86.6	3.7	4.3	3.2
GBW(E) 70200	0.0833	0.080,0.082,0.079,0.077,0.082, 0.076, 0.082,0.079,0.078,0.081, 0.078,0.080	0.079	0.002	2.5	-5.2

注\*单位为  $\mu\text{g/g}$

表 20 Zn 量的实验室内精密度准确度试验结果

单位为  $\mu\text{g/g}$

试验样品	认定值	本法 12 次测定值 (%)	平均值	s	RSD /%	RE/%
GBW 7392	50.7	45.9,49.2,52.7, 57.7,50.1,49.5, 57.8,47, 46.1, 53.3,47.6,54.8	51.0	4.24	8.3	0.59
GBW 7393	33.6	33.80,33.5,33.3,33.2,34.8,34.6,34.2, 35.8,37.6, 34,34.2,34.5	34.5	1.22	3.5	2.7
GBW 7394	5.0	4.4,5.71,3.95,5.9,4.55,5.03,4.81,5.67, 5.71,5.16,5.54,4.99	5.1	0.61	12.0	2.0
GBW(E) 70200	15.1	15.9,14.7, 16.6,17.9,19.7,15.9,15.6, 19.8, 14.2, 14.6,17.9,14.4	16.4	1.98	12.0	8.6

验证结果表明,在规定检测范围内,方法的精密度和准确度满足要求。

### 三、方法准确度(正确度和精密度)试验的组织与实施

按照 GB/T 6379.1-2004 的要求,邀请了 10 实验室参加方法准确度协作试验,6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室(实验室代码和名称见表 21),每个实验室的实验人员依据提供的分析方法(草案),按照 GB/T 6379.2-2004 的要求对所接受的精密试验样品要求测试的元素提供 4 个独立分析数据,给每个参加试验的实验室只提供所测定成分的含量范围。

表 21 方法精密度协作试验协作实验室

代码	单位名称
01	福建省地质测试研究中心（原国土资源部福州矿产资源监督检测中心）
02	湖北省地质实验测试中心（原国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）
03	吉林省地质科学研究所（原国土资源部长春矿产资源监督检测中心）
04	中国地质调查局西安地质调查中心
05	新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（原国土资源部乌鲁木齐矿产资源监督检测中心）
06	湖南省地质测试研究院（原国土资源部长沙矿产资源监督检测中心）
07	辽宁省地质矿产研究院（原国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心）
08	国家地质实验测试中心
09	浙江省地质矿产研究所（原国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
10	中国地质调查局南京地质调查中心

#### 四、方法精密度协作试验数据统计分析

将检测数据汇总，按 GB/T 6379.2-2004 统计分析计算方法的重复性限与再现性限及偏倚，准确度协作试验数据汇总统计分析见表 22～37。

表 22 Cr 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	32.6	24.6	7.6	14.3	—	—
代码						
01	31.2	22.0	7.03	12.1	6.32	34.2
	32.5	22.7	7.18	14.5	6.18	34.0
	31.3	22.0	6.98	13.1	6.45	33.1
	30.2	23.0	7.15	13.9	6.33	34.2
02	32.7	20.7	6.04	12.1	4.44	34.5
	31.9	20.4	5.65	11.8	4.59	35.1
	32.3	23.8	6.01	12.2	4.70	34.2
	31.0	20.6	5.89	12.3	4.02	35.0
03	35.4	23.3	7.82	14.9	6.56	36.0
	34.4	24.7	7.79	13.6	6.57	36.5
	35.8	21.2	8.04	14.7	6.63	35.8
	33.8	22.2	7.59	14.1	6.46	36.4
04	34.4	22.8	7.12	12.9	4.95	37.9
	33.3	23.6	7.11	13.2	4.85	37.6
	34.5	23.4	7.03	13.1	4.90	37.0
	34.2	22.9	7.08	13.3	4.87	37.1
05	31.4	23.6	7.32	14.9	6.24	36.9
	32.9	23.8	7.11	13.9	5.94	35.3
	33.2	22.8	7.24	14.3	6.14	37.6
	32.9	23.5	7.02	14.2	6.06	37.7
06	33.9	24.4	7.92*	12.9	3.74	35.6
	35.2	24.2	7.48*	11.9	4.46	37.8
	35.6	26.3	9.49*	13.9	3.88	37.8
	34.4	24.6	8.20*	13.8	4.37	35.4
07	31.6	24.6	7.51	13.2	4.10	36.3
	32.0	24.8	7.50	13.5	4.09	36.6
	31.4	24.3	7.61	12.8	4.25	36.2
	31.8	24.4	7.56	13.1	4.12	35.9
08	34.1	23.0	8.08	15.2	4.93	35.9
	34.0	23.5	8.54	15.9	4.69	35.0



单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	32.6	24.6	7.6	14.3	—	—
代码						
	33.0	24.2	8.18	14.6	5.05	35.9
	34.1	23.6	8.38	15.1	4.95	35.5
09	30.0	20.7	5.75	11.5	5.84	38.5
	29.7	21.2	5.91	11.3	5.36	37.7
	29.2	20.0	5.88	11.9	5.95	38.7
	29.5	21.4	6.07	12.6	5.68	36.9
10	34.3	23.4	7.07	13.7	4.31	37.7
	33.8	23.7	7.06	13.7	4.50	37.6
	33.8	23.5	7.02	13.4	4.11	37.9
	34.4	23.6	7.08	13.6	4.39	37.4

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 23 Cr 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	9	10	10	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	32.9	23.1	7.09	13.4	5.15	36.3
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.7	0.8	0.13	0.6	0.19	0.7
重复性变异系数/%	2.0	3.7	1.9	4.3	3.7	1.9
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.9	2.4	0.37	1.6	0.55	1.9
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.8	1.5	0.80	1.1	0.95	1.4
再现性变异系数/%	5.5	6.3	11	8.5	19	3.9
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	5.1	4.1	2.26	3.2	2.70	4.0
$\gamma = S_R / S_r$	2.75	1.73	6.06	1.98	-	-
A	0.63	0.65	0.62	0.64	-	-
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	32.6	24.6	7.6	14.3	-	-
测量方法偏倚( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.3	-1.5	-0.51	-0.9	-	-
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.9	-2.5	-1.00	-1.6	-	-
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.4	-0.6	-0.01	-0.2	-	-
相对误差 (RE) / %	0.85	-6.3	-6.7	-6.2	-	-

表 24 Cu 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	237	57.9	2.2	56.5	2.57	14.2
代码						
01	228	57.5	3.11	55.9	3.03	14.0
	246	54.2	2.89	49.5*	2.89	13.5
	240	55.6	3.02	56.6	2.77	14.2
	233	58.3	3.08	57.4	3.04	14.2
02	222	57.3	1.59	53.0	2.61*	15.7
	222	54.4	1.47	55.5	2.04*	15.8
	225	53.2	1.48	54.3	2.10*	14.3*
	226	55.5	1.56	52.6	2.40*	15.4
03	225	59.9	3.48	51.4	4.22	15.6
	211	58.3	3.22	51.0	4.23	15.1
	219	53.6	3.25	52.1	4.38	15.3
	218	55.6	3.47	55.2*	4.40	15.4
04	212	62.1	2.48	60.4	3.00	15.1
	218	61.8	2.58	59.7	2.95	14.7
	219	62.0	2.56	60.5	2.84	14.8
	220	61.7	2.55	60.3	2.85	15.0
05	266	59.7	2.78	61.0	3.97	14.9
	257	59.7	2.79	58.8	3.79	14.8
	264	60.9	2.87	58.4	3.89	14.6
	257	61.7	2.78	60.3	3.74	14.8
06	237	57.0	2.73	54.6	3.88	15.4
	240	57.0	3.18*	55.1	3.85	15.8
	236	59.5	2.55	54.0	3.68	15.1
	236	58.2	2.90	54.5	3.58	15.1
07	233	57.8	2.20	56.6	2.57	14.2
	243	56.4	2.12	57.4	2.53	14.7
	248	58.1	2.24	56.7	2.63	14.1
	228	57.6	2.24	56.1	2.59	13.9
08	241	53.9	2.32	52.1	2.39	13.6
	237	55.4	2.25	51.9	2.32	13.8

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	237	57.9	2.2	56.5	2.57	14.2
代码						
	241	54.0	2.40	52.8	2.37	13.8
	239	56.3	2.51	51.6	2.59	14.1
09	252	58.1	1.99	53.8	2.80	15.0
	249	60.2	2.02	52.7	2.85	15.2
	253	55.7	2.10	55.0	2.90	15.5
	247	56.9	1.97	54.7	2.76	15.2
10	215	61.4	2.79	60.2	2.85	14.8
	214	61.4	2.68	60.2	2.85	15.0
	216	61.5	2.61	60.6	2.94	14.6
	211	61.7	2.55	60.7	2.87	14.5

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 25 Cu 准确度协作试验数据统计表

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	9	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	234	58.0	2.52	56.1	3.16	14.8
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	5	1.5	0.09	0.8	0.10	0.2
重复性变异系数/%	2.1	2.6	3.7	1.4	3.1	1.7
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	14	4.2	0.27	2.2	0.27	0.7
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	16	2.8	0.53	3.4	0.65	0.6
再现性变异系数/%	6.8	4.8	21	6.0	21	4.4
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	45	7.9	1.51	9.5	1.84	1.8
$\gamma = S_R / S_r$	3.25	1.88	5.67	4.24	6.74	2.62
A	0.63	0.64	0.62	0.62	0.62	0.63
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	237	57.9	2.2	56.5	2.57	14.2
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-3	0.1	0.32	-0.4	0.59	0.58
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-13	-1.7	-0.02	-2.5	0.19	0.17
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	7	1.9	0.65	1.7	1.00	0.99
相对误差 (RE) /%	-1.4	0.22	14	-0.8	23	4.1

表 26 Mn 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	115	46.3	169	156	—	—
代码						
01	103	42.4	176	167	31.5	243
	100	42.1	177	164	32.1	250
	110	41.0	170	166	33.2	251
	102	39.5	178	161	32.9	260
02	109	43.8	178	158	34.5	276
	109	42.7	173	159	33.8	280
	111	43.5	173	159	34.0	280
	111	42.3	174	161	34.5	282
03	111	47.2	162	154	33.2	247
	109	43.3	166	150	33.4	255
	110	41.5	163	150	33.8	245
	115	43.4	165	155	33.7	253
04	118	40.9	154	156	33.0	265
	105	40.7	169	152	31.3	270
	108	40.3	170	164	31.9	275
	114	40.7	154	161	31.8	267
05	117	49.4	176	152	32.1	224
	119	49.2	172	149	33.3	220
	117	50.6	162	156	31.5	224
	113	50.5	184	153	33.9	226
06	118	45.8	163	133	29.5	243
	114	44.7	167	146	30.9	253
	115	46.2	157	136	29.6	252
	111	46.6	161	147	29.8	249
07	102	49.7	159	150	34.6	225
	104	50.3	164	154	34.9	228
	100	48.6	167	149	34.3	235
	98.3	50.1	154	142	34.7	218
08	115	47.0	159	155	29.8	247
	119	46.4	161	152	29.6	253
	118	45.5	159	150	30.7	249

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	115	46.3	169	156	—	—
代码						
	112	48.8	156	154	30.4	251
09	117	41.5	175	154	32.7	299
	116	44.0	175	153	32.6	295
	116	45.3	174	158	35.3	298
	115	41.3	175	156	33.7	295
10	113	40.7	167	159	32.4	273
	116	40.1	164	160	32.9	275
	114	41.0	165	161	32.1	275
	113	40.5	169	159	32.7	275

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 27 Mn 准确度协作试验数据统计表

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	111	44.5	167	154	32.6	257
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3	1.3	5	4	0.7	4
重复性变异系数/%	2.8	2.8	3.0	2.4	2.2	1.7
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	9	3.5	14	10	2.0	12
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	6	3.6	8	7	1.7	23
再现性变异系数/%	5.3	8.2	4.7	4.8	5.2	9.1
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	17	10.3	22	21	4.7	66
$\gamma = S_R / S_r$	1.92	2.91	1.59	2.01	-	-
A	0.64	0.63	0.65	0.64	-	-
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	115	46.3	169	156	-	-
测量方法偏倚( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-3.6	-1.8	-1.8	-1.6	-	-
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-7.4	-4.1	-6.9	-6.4	-	-
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.2	0.5	3.3	3.1	-	-
相对误差 (RE) / %	-3.1	-3.9	-1.1	-1.0	-	-

表 28 Mo 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	1.27	1.16	0.21	0.41	—	—
代码						
01	1.32	1.17	0.125	0.312	0.180	1.26
	1.12	1.08	0.142	0.333	0.170	1.33
	1.33	1.08	0.133	0.342	0.180	1.27
	1.25	1.02	0.132	0.324	0.196	1.22
02	1.16	1.16	0.208	0.462	0.298	1.32
	1.14	1.08	0.264	0.482	0.253	1.27
	1.14	1.11	0.243	0.478	0.243	1.26
	1.11	1.04	0.226	0.482	0.272	1.41
03	1.18	1.12	0.200	0.388	0.200	1.07
	1.17	1.01	0.200	0.400	0.200	1.14
	1.12	1.05	0.200	0.437	0.200	1.23
	1.15	1.19	0.200	0.446	0.200	1.10
04	1.31	1.19	0.221	0.436	0.134	1.19
	1.26	1.21	0.215	0.429	0.136	1.15
	1.27	1.16	0.207	0.431	0.136	1.13
	1.24	1.17	0.198	0.433	0.134	1.21
05	1.25	1.15	0.180	0.350	0.140	1.25
	1.21	1.23	0.170	0.380	0.120	1.28
	1.16	1.19	0.190	0.370	0.140	1.27
	1.32	1.18	0.150	0.370	0.140	1.28
06	1.32	1.18	0.313	0.358	0.171	1.16*
	1.52	1.19	0.269	0.398	0.183	1.22*
	1.35	1.18	0.284	0.416	0.178	1.35*
	1.26	1.14	0.261	0.408	0.204	1.41*
07	1.23	1.21	0.214	0.365	0.179	1.20
	1.30	1.18	0.202	0.375	0.187	1.29
	1.18	1.24	0.190	0.371	0.194	1.22
	1.27	1.26	0.230	0.348	0.175	1.27
08	1.21	1.00	0.133	0.402	0.191	1.20
	1.13	1.15	0.134	0.369	0.188	1.23

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	1.27	1.16	0.21	0.41	—	—
代码						
	1.12	1.20	0.135	0.404	0.202	1.19
	1.24	1.27	0.132	0.375	0.195	1.20
09	1.26	1.22	0.190	0.400	0.140	1.32
	1.25	1.22	0.200	0.350	0.120	1.36
	1.28	1.12	0.160	0.390	0.110	1.38
	1.21	1.15	0.150	0.380	0.110	1.34
10	1.18	1.16	0.231	0.470	0.138	1.13
	1.17	1.15	0.219	0.452	0.135	1.13
	1.18	1.13	0.229	0.461	0.136	1.12
	1.19	1.14	0.214	0.440	0.137	1.15

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 29 Mo 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	10	9
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.23	1.15	0.197	0.400	0.174	1.23
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.06	0.06	0.016	0.017	0.011	0.04
重复性变异系数/%	4.9	4.9	8.0	4.3	6.6	3.4
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.17	0.16	0.044	0.049	0.032	0.12
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.08	0.07	0.048	0.048	0.045	0.09
再现性变异系数/%	6.9	5.8	24	12	26	6.9
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.24	0.19	0.135	0.134	0.127	0.24
$\gamma = S_R / S_r$	1.42	1.19	3.04	2.76	-	-
A	0.66	0.67	0.63	0.63	-	-
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.27	1.16	0.21	0.41	-	-
测量方法偏倚( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.04	-0.01	-0.013	-0.010	-	-
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.10	-0.05	-0.043	-0.040	-	-
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.01	0.04	0.017	0.020	-	-
相对误差 (RE) / %	-3.4	-0.69	-6.2	-2.4	-	-

表 30 Ni 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	18.3	9.6	2.5	6.3	—	—
代码						
01	17.3	9.87	2.88	5.89	3.22	16.6
	16.9	9.41	2.69	6.02	3.32	15.8
	16.8	9.65	2.74	5.96	3.41	17.0
	17.4	9.50	2.71	6.24	3.11	17.4
02	19.0	9.40	2.12	6.01	4.12	21.4
	17.9	9.50	2.37	5.56	3.90	19.1
	17.8	10.21	2.21	6.11	3.94	19.3
	18.1	9.10	2.04	5.67	4.27	19.4
03	18.9	9.78	2.75	7.08*	3.96	18.6
	17.9	9.80	2.81	6.02	4.23	18.5
	18.0	9.53	2.63	5.81	4.02	18.2
	18.2	10.04	2.97	5.94	4.19	17.6
04	18.7	9.62	2.62	5.99	3.32	18.0
	18.3	9.58	2.46	6.04	3.31	18.1
	18.5	9.60	2.53	5.84	3.25	18.1
	18.9	9.53	2.36	5.79	3.26	17.7
05	19.5	9.60	2.31	6.28	4.76	19.3
	20.2	10.86	2.28	6.49	4.92	19.5
	20.7	10.99	2.41	6.39	4.54	18.4
	18.2	9.83	2.25	6.24	4.83	18.8
06	18.9	10.21	2.35	5.77	1.90	16.2
	19.1	10.24	2.68	6.32	2.07	16.4
	18.8	10.36	2.52	6.46	2.04	15.8
	19.2	10.09	2.09	6.56	2.26	15.5
07	18.4	9.56	2.75	6.57	2.31	15.9
	17.4	9.48	2.72	6.65	2.30	16.0
	19.2	9.60	2.79	6.61	2.38	15.4
	18.6	9.62	2.84	6.51	2.32	16.5
08	19.5	10.20	2.96	7.13	3.84	17.5
	20.1	9.20	3.29	7.19	3.75	17.6



单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	18.3	9.6	2.5	6.3	—	—
代码						
	20.8	9.58	3.06	6.93	3.92	17.0
	19.3	10.40	2.92	6.80	3.88	18.0
09	19.6	9.61	2.10	5.96	3.87	17.5
	19.6	9.88	2.21	5.92	4.24	17.8
	19.7	9.25	2.14	6.08	4.17	18.6
	19.2	9.39	2.06	6.03	3.94	18.2
10	18.4	9.79	2.49	5.45	15.8*	18.0
	18.4	9.68	2.47	5.49	16.0*	18.2
	19.0	9.61	2.45	5.40	15.6*	18.4
	18.7	9.55	2.46	5.57	15.5*	18.5

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 31 Ni 准确度协作试验数据统计表

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	9	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	18.7	9.77	2.54	6.15	3.53	17.7
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.5	0.35	0.13	0.18	0.13	0.5
重复性变异系数/%	2.9	3.6	5.0	2.9	3.7	3.0
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.6	0.99	0.36	0.50	0.37	1.5
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.0	0.42	0.32	0.46	0.89	1.3
再现性变异系数/%	5.1	4.3	13	7.5	25	7.5
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	2.7	1.18	0.90	1.31	2.51	3.8
$\gamma = S_R / S_r$	1.75	1.19	2.50	2.63	-	-
A	0.65	0.67	0.63	0.63	-	-
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	18.3	9.6	2.5	6.3	-	-
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.4	0.17	0.04	-0.15	-	-
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.2	-0.11	-0.16	-0.45	-	-
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.0	0.45	0.24	0.14	-	-
相对误差 (RE) /%	2.3	1.8	1.5	-2.4	-	-

表 32 Pb 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	29.9	24.7	2.0	7.0	—	—
代码						
01	32.9	27.2	2.32	5.63	2.02	6.63
	34.1	26.5	1.89	5.71	1.96	6.35
	33.1	27.2	2.11	5.53	2.05	6.22
	32.2	26.9	2.08	5.45	2.14	6.45
02	27.8	24.4	1.02	8.14*	2.25	6.91
	27.5	24.1	1.09	8.61*	1.98	7.32
	27.6	24.3	1.03	9.14*	2.13	7.11
	27.8	24.4	1.04	8.56*	2.04	7.22
03	29.3	25.6	2.22	6.44	2.70	6.44
	29.3	24.3	2.46	6.37	2.64	6.41
	29.8	24.9	2.35	6.87	2.94	6.55
	29.0	24.4	2.18	6.53	2.01*	6.36
04	28.7	24.5	2.06	7.46	1.58	5.98
	27.9	24.6	2.15	7.49	1.62	6.03
	27.7	24.6	2.16	7.53	1.64	5.94
	28.5	24.2	2.18	7.55	1.65	6.05
05	33.6	23.2	2.00	7.20	1.77	6.52
	30.9	23.2	1.96	7.20	1.82	6.55
	33.8	23.3	2.00	7.15	1.77	6.56
	31.5	23.1	1.93	7.26	1.81	6.49
06	27.2	24.4	4.60*	5.72	1.49	5.41
	27.6	24.8	4.84*	5.58	1.19	5.32
	29.0	24.7	4.66*	5.37	1.40	5.72
	30.5	24.6	4.79*	5.54	1.55	5.65
07	28.9	24.7	2.15	7.32	1.43	5.47
	28.4	24.6	2.11	7.39	1.37	5.51
	28.8	25.1	2.21	7.35	1.54	5.46
	29.3	24.2	2.19	7.22	1.31	5.63
08	28.9	24.6	2.56	6.61	1.51	5.96
	30.2	25.2	2.68	6.86	1.52	5.46

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	29.9	24.7	2.0	7.0	—	—
代码						
	29.0	24.8	2.24	6.75	1.60	5.35
	30.0	25.6	2.21	6.95	1.65	5.50
09	33.1	23.9	1.06	8.08	1.66	8.11
	32.8	24.8	1.23	7.90	1.60	8.14
	33.1	24.0	1.17	8.19	1.60	8.32
	32.6	24.4	1.21	8.01	1.49	8.08
10	28.4	24.7	2.15	7.44	1.61	6.09
	28.5	24.3	2.18	7.38	1.60	6.01
	28.0	24.3	2.19	7.39	1.76	6.06
	28.3	24.9	2.15	7.41	1.59	6.05

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 33 Pb 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	9	9	10	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	29.9	24.7	1.94	6.88	1.77	6.33
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.8	0.3	0.11	0.12	0.10	0.14
重复性变异系数/%	2.6	1.4	5.8	1.7	5.4	2.2
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	2.2	1.0	0.32	0.34	0.27	0.40
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	2.2	1.0	0.50	0.86	0.39	0.84
再现性变异系数/%	2.6	1.4	5.8	1.7	5.4	2.2
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	6.2	2.8	1.42	2.44	1.11	2.36
$\gamma = S_R / S_r$	2.82	2.89	4.43	7.23	-	-
A	0.63	0.63	0.62	0.62	-	-
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	29.9	24.7	2.0	7.0	-	-
测量方法偏倚( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0	-0.01	-0.06	-0.12	-	-
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-1.4	-0.63	-0.37	-0.65	-	-
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.4	0.60	0.26	0.42	-	-
相对误差 (RE) / %	-0.03	-0.05	-2.9	-1.7	-	-

表 34 Ti 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	3477	2878	83.9	833	288	1918
代码						
01	3360	2875	75.7	882	300	1923
	3410	2789	74.4	865	291	1896
	3380	2949	82.5	907	305	2011
	3440	2898	78.6	896	313	2053
02	3506	2982	83.0	888	313	1961
	3542	2964	82.0	820*	299	1996
	3562	2902	81.4	870	313	1969
	3566	2940	85.2	853	307	1998
03	3370	2926	91.8	858	291	1954
	3273	2931	90.5	865	286	2020
	3305	2806	96.3	872	285	1919
	3402	2875	94.1	856	282	1959
04	3478	2970	85.2	820	275	1910
	3411	2900	84.2	812	278	1850
	3503	2940	81.6	801	282	1830
	3457	2970	81.9	815	288	1840
05	3250	3020	71.4	781	310	1930
	3220	3020	71.3	782	306	1910
	3230	3010	71.2	787	308	1940
	3240	3030	71.4	784	309	1920
06	3320	2740	120	836	326	1880
	3420	2680	121	836	322	1760
	3320	2660	110	840	305	1840
	3420	2790	124	843	313	1880
07	3329*	2913*	88.5	853	288	1918
	3636*	2728*	87.6	863	292	1954
	3086*	3000*	88.7	850	295	1589*
	3705*	3200*	90.2	846	280	2000
08	3729	3019	71.9	842	288	1918
	3855	2945	77.9	853	294	1918

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	3477	2878	83.9	833	288	1918
代码						
	3687	2990	83.9	864	288	1859
	3675	3036	71.9	853	294	1859
09	3300	2780	80.1	812	303	1860
	3320	2800	75.5	801	297	1940
	3410	2810	75.0	815	290	2010
	3470	2730	78.8	809	301	2020
10	3715	2817	102	720	271	1642*
	3694	2860	100	725	271	1645*
	3908	2920	102	724	270	1653*
	3776	2865	101	720	270	1680*

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 35 Ti 准确度协作试验数据统计表

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	9	9	10	10	10	9
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3470	2893	87.1	828	295	1926
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	60	45	3.2	9	6	48
重复性变异系数/%	1.7	1.6	3.7	1.1	2.0	2.5
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	171	128	9.1	26	17	136
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	190	106	14.5	50	15	67
再现性变异系数/%	5.5	3.7	17	6.0	5.1	3.5
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	536	299	41.1	141	43	190
$\gamma = S_R / S_r$	3.14	2.34	4.51	5.33	2.54	1.40
A	0.63	0.63	0.62	0.62	0.63	0.66
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3477	2878	83.9	833	288	1918
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-7	15	3.2	-5	7	8
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-126	-52	-5.8	-36	-3	-36
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	112	82	12.3	26	16	52
相对误差 (RE) /%	-0.20	0.51	3.8	-0.58	2.4	0.41

表 36 Zn 准确度协作试验数据汇总表

单位为  $\mu\text{g/g}$ 

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	50.7	33.6	5.0	15.1	7.19	59.2
代码						
01	53.8	32.2	5.67	16.4	7.53	62.1
	52.4	34.3	5.98	17.4	7.44	61.5
	51.2	31.9	5.83	17.6	7.72	61.4
	54.3	32.5	6.05	18.1	7.85	60.2
02	45.3	33.9*	6.20	16.9	26.8*	60.2
	46.8	30.7	6.10	18.7	25.5*	57.1
	45.1	29.9	6.50	18.1	25.3*	61.2
	45.9	28.4	6.58	17.6	26.4*	60.4
03	50.9	34.7	7.57	16.1	10.6	57.8
	54.4	34.1	7.78	16.6	11.0	58.2
	50.3	35.5	7.68	14.9	9.88	60.1
	54.8	35.0	7.54	15.7	9.69	58.4
04	51.6	32.1	6.04	16.0	6.81	58.3
	50.3	31.8	6.63	15.4	6.75	59.5
	49.7	32.0	6.15	15.2	6.78	58.3
	50.8	32.4	5.79	15.5	6.82	59.1
05	51.3	36.3	5.26	14.4	11.6	63.1
	53.1	34.0	5.50	14.0	11.5	64.8
	53.8	35.2	5.36	14.3	11.8	63.8
	52.3	36.2	5.15	14.6	11.8	62.2
06	53.0	34.5	6.78	16.1	12.8	64.8
	53.9	34.1	6.58	15.9	11.9	64.5
	54.3	33.4	7.24	17.4	11.4	62.0
	54.6	33.1	7.09	17.7	12.0	64.5
07	48.2	33.6	5.78	13.3	7.19	59.2
	49.1	34.0	5.71	15.7	7.18	60.1
	48.2	33.7	5.87	13.4	7.19	59.1
	47.6	33.1	5.80	12.9	7.27	58.4
08	52.7	36.6	5.58	15.9	7.44	62.4
	53.7	37.7	5.28	16.9	7.21	65.7

单位为  $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	50.7	33.6	5.0	15.1	7.19	59.2
代码						
	52.0	36.2	5.41	15.2	7.53	64.7
	50.9	38.3	5.07	15.6	7.15	63.2
09	54.8	32.1	1.85*	12.3	4.87	71.0*
	54.1	34.3	1.63*	12.7	4.94	72.4*
	55.6	32.6	2.29*	14.0	5.46	72.9*
	55.2	32.8	2.31*	13.8	4.88	71.1*
10	50.2	32.6	6.12	15.2	6.81	58.9
	50.5	33.5	6.15	15.4	6.84	57.1
	50.3	32.8	6.15	15.5	6.67	57.7
	50.4	33.0	6.10	15.6	6.78	58.2

注：“\*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 37 Zn 准确度协作试验数据统计表

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	9	10	9	9
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	51.4	33.6	6.17	15.6	8.31	60.8
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.1	0.8	0.21	0.7	0.31	1.1
重复性变异系数/%	2.2	2.4	3.3	4.7	3.8	1.9
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3.2	2.3	0.58	2.1	0.89	3.2
再现性标准差 $S_R$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	2.9	2.1	0.76	1.6	2.44	2.6
再现性变异系数/%	5.7	6.1	12	10	29	4.3
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	8.3	5.8	2.16	4.6	6.90	7.5
$\gamma = S_R / S_r$	2.61	2.59	3.72	2.20	7.76	2.34
A	0.63	0.63	0.63	0.64	0.62	0.63
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	50.7	33.6	5.0	15.1	7.19	59.2
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.74	0.02	1.17	0.50	1.12	1.58
置信区间 ( $\delta - AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-1.11	-1.29	0.69	-0.54	-0.40	-0.09
置信区间 ( $\delta + AS_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	2.58	1.33	1.65	1.54	2.63	3.26
相对误差 (RE) /%	1.4	0.06	23	3.3	16	2.7

首先，对测试结果进行一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔  $h$  和  $k$  统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦 (Cochran) 和格拉布斯 (Grubbs) 检验剔除离群值，保留歧离值。再用检验合格的数据计算重复性方差 ( $S_r$ ) 和再现性方差 ( $S_R$ )，建立精密度值 (重复性限  $r$ 、重复性限  $R$  和平均水平  $m$  之间的函数关系式，见表 38。

表 38 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定 8 个元素量的精密度  
单位为  $\mu\text{g/g}$

成分	水平范围 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
Cr	5.15~36.3	$r=0.121 m^{0.8365}$	$R=1.36 m^{0.3388}$
Cu	2.52~234	$r=0.114+0.0526 m$	$R=1.11+0.141 m$
Mn	32.6~257	$r=0.0945 m^{0.9300}$	$R=0.176 m$
Mo	0.174~1.23	$r=0.0167+0.107 m$	$R=0.110+0.0928 m$
Ni	2.54~18.7	$r=0.130+0.0764 m$	$R=1.13+0.0945 m$
Pb	1.77~29.9	$r=0.184+0.0438 m$	$R=1.14+0.135 m$
Ti	87.1~3470	$r=0.167 m^{0.8366}$	$R=26.6+0.111 m$
Zn	6.17~60.8	$r=0.204 m^{0.6977}$	$R=3.77+0.0718 m$
注：精密度数据是依据 GB/T 6379.2，由 10 家实验室对 6 个含量水平样品，分别在重复性条件下测定 4 次，对数据统计剔除离群后计算得到。			



## 第八节 技术经济论证及预期的经济效益

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础,为切实提高我国矿产资源保障能力,国务院通过了《找矿突破战略行动纲要(2011-2020年)》,意味着新一轮地质找矿热潮将蓬勃掀起。随着高新技术的发展,高新技术材料的需求也在增加。发现和寻找稀有稀散元素矿产品将会成为今后地质找矿的重点。

锑是稀有金属之一,锑由于其很强的吸收 X 射线辐射功能和独特的物理化学性能,而被广泛应用于电子、化工、冶金、军工、轻工、医药和光学等各个领域。

我国有丰富的锑矿资源,根据世界对锑需求的稳步增长及和良好的锑矿找矿前景,我国的锑矿资源除满足国民经济发展过程中自身需求外,还可发展锑矿资源及其多种制品外向型矿业经济,参与国际竞争。因此,锑矿资源不但是世界上重要的战略性矿产资源,而且在我国国民经济中的地位与作用,也将日益上升、日趋重要。

本方法在地矿系统实验室广泛使用于岩石、土壤、水系沉积物和矿石分析,国标方法《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量的测定(GB/T 14506.30-2010)》也使用了封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法,2011 年地质出版社出版的《岩石矿物分析》第四版,在多种矿石和岩石分析中都采用了本方法,本方法具备长期的生产实践基础。通过系统的方法条件试验研究、验证和各地矿系统实验室多年以来大量的生产实践证明:《封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》精密度高,准确度符合《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分: 岩石矿物样品化学成分分析(DZ/T 0130.3-2006)》的天青石分析结果相对误差允许限测定要求。本方法仅用很少量的纯化酸即

可完成样品分解，而且环境污染的可能性也大大降低，从而保证了很低的空白值。而且由于溶矿效率高，节省溶剂，是简单快速的绿色前处理技术和大型仪器多元素同时测定相结合的现代分析技术，体现了高效、绿色、环保的现代分析技术发展方向，和其他需要分离富集的测定痕量超痕量元素的化学法及原子吸收等方法相比简便快速，提高了检测工作效率，能实现一次溶矿，多元素同时测量。效率高，检出限低，适合大批量生产的需要，有良好的经济效益。

本方法为锶矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌量的准确测试提供可靠的质量保证，而分析测试结果的准确将为寻找锶矿资源、以及相关矿产品的开发利用以及锶矿品位和储量评价提供有力的技术支撑和技术贮备，具有深远的技术经济前景。

## 第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况

一、国际标准方法查新，经过国际 ISO 和美国 ASTM 查新，未发现有关锶矿石相关成分分析标准方法。

二、国内标准方法查新

（一）我国国标方法查新

天青石的相关国标方法（GB 9018.1~10-1988）已被废止。

（二）行标方法查新

原化工部的以下系列行标方法替代已替代相关国标：

1、HG/T 2958.1-1997 天青石矿石中锶和钙含量的测定 EDTA 容量法；

2、HG/T 2958.2-1997 天青石矿石中钡含量的测定 铬酸钡容量；

3、HG/T 2958.3-1997 天青石矿石中硫酸盐含量的测定 硫酸钡重量法；

4、HG/T 2958.4-1997 天青石矿石中钙和镁含量的测定 原子吸收光谱法；

5、HG/T 2958.5-1997 天青石矿石中硅含量的测定 钼蓝分光光度法；

6、HG/T 2958.6 -1997 天青石矿石中硅含量的测定 高氯酸脱水重量法；

7、HG/T 2958.7-1997 天青石矿石中铁含量的测定 磺基水杨酸分光光度法；

8、HG/T 2958.8-1997 天青石矿石中铝含量的测定 铬天青 S 分光

光度法；

9、HG/T 2958.9-1997 天青石矿石中铝含量的测定 EDTA 容量法；

10、HG/T 2958.10-1997 天青石矿石中吸附水含量的测定 重量法；

11、HG/T 2428-1993 天青石矿石中碳酸锶含量的测定 EDTA 容量法。

(三) 原地质矿产部部规程 DZG 93-04 稀有金属矿中稀有元素分析规程 第六部分

硫酸盐沉淀重量法测定锶量 (测定范围:  $\geq 1\%$  SrO)

原子吸收分光光度法测定锶量 (测定范围:  $0.01\% \sim 1.0\%$  SrO)

六次甲基四胺沉淀分离—原子吸收分光光度法测定锶量 (测定范围  $0.005\% \sim 1.0\%$  SrO)

X 射线荧光光谱法测定锶量 (测定范围:  $0.001\% \sim 6.8\%$ ,  $0.68\% \sim 68\%$  SrO)

所研制的锶矿石分析标准方法了填补国内相关种类的标准方法空白, 与国际、国内同类标准分析方法相比, 技术水平相当。

## 第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照《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/T 20001.4-2015）》的要求进行编写，该方法为新研制的锶矿石分析方法，目前一共研制了以下 4 个锶矿石标准方法，以后将进一步完善相关的锶矿石系列成分分析方法。

1、《锶矿石化学分析方法 第 1 部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

2、《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》

3、《锶矿石化学分析方法 第 3 部分：铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

4、《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

## 第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

## 第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

## 第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由自然资源标准化委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展锑矿石样品中相关成分分析，以加强对本标准的推广应用。



## 第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

## 第十章 其他应予说明的事项

无