

《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》（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.....	2
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.....	6
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.....	11
第三节 样品前处理酸体系的选择.....	13
第四节 仪器工作参数的选择.....	16
第五节 样品测定参数.....	16
第六节 标准方法的溯源.....	21
第七节 方法实验室内精密度确定和准确度协作试验	21
第八节 技术经济论证及预期的经济效果.....	46
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	48
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	50
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	51
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	52
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	53
第九章 废止现行有关标准的建议.....	54
第十章 其他应予说明的事项.....	55

《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》（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》”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201913009。

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 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》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等, 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 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（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、中材地质工程勘查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 61 条，部分采纳 3 条，未采纳 33 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 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》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 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（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 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（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 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（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 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（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	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
4	王 蕾	大学	分析化学	高工	19	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, 测定方法的光谱强度—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 500 并参照锑矿石中铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛成分的常规含量确定的。

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 δ 。

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益

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 SrSO_4 的晶体，菱锶矿的化学组成为 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。

另外偏硼酸锂熔融也可用于样品的分解测定主量元素，通过实验发现常规的熔剂/质比例 4:1 时由于样品中硫酸根含量较高，会使熔融物黏稠造成脱坩困难。直到熔剂/质比提高一倍到 8:1 时，才能顺利脱坩，但由于没有锶矿石标样需要进行标准溶液的基体匹配才能测定

Sr 和 Ba。

《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，但是这种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，而这些元素的测定必须采用酸溶或偏硼酸锂熔融法前处理样品。

对于锶矿石中的铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定，目前常用的酸溶分析方法是氢氟酸—硝酸—盐酸—高氯酸混合酸溶解，或其他强酸体系的敞口溶解前处理方法，另外还有密闭酸溶、微波消解的方法，但密闭增压溶样法的主要的不足是在大批量样品的测定上会遇到一定的困难，不仅是溶样装置问题，而且在分析方法条件的控制上要求颇高，否则影响分析结果的准确度。而且常规的溶样器皿的称样量不能超过 50 毫克，对样品的均匀性要求较高。而对于主成分的测定为了保证测定的精度要求称样量不能少于 100 毫克。所以密闭增压法由于称样量的限制只能用于锶矿石中微量和痕量元素的测定。对于锶矿石中次量造岩元素的测定，只能采用混合酸常压消解法。

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。目前，高精度、

多元素快速测试的 AAS 法迅速发展,已用于测定锶矿石的成矿元素、造岩元素和伴生元素,分析时只要控制好测定溶液中氧化锶、氧化钙、氧化镁和氧化钡等检测组分含量和介质,采用原子吸收光谱法测定锶矿石中氧化锶、氧化钡、氧化钙、氧化镁、全铁等分析组分,均能获得满意的结果。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。而电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收法相比线性范围宽,检出限低,可同时测定锶矿石中高、中、低含量的锶、钡、钙、镁、铝、铁、钾、钠、钛、磷等元素,是更实用更快速的锶矿石仪器检测方法。

目前常见锶矿石分解方法和测定方法及其优缺点见表 2。

表 2 常见锶矿石分解测定方法及其优缺点

方法	优点	缺点
混合酸-光谱（本法）	操作简单，成本低。空白低	不能使锶矿石全熔，锶、钡的结果偏低。
封闭酸溶-质谱	空白低，可测定大多痕量元素。	不适合测主元素和大多造岩元素。
碳酸钠全熔沉淀复溶-光谱	可以定量测定锶矿石中大多主元素及成矿元素。	溶矿温度高，需使用白金坩埚，成本高。
混合熔剂半熔沉淀复溶-光谱	可以定量测定锶、钡、钙、镁、铁、铝等元素，熔矿温度低，可使用瓷坩埚，成本低。	不能测定 SiO_2 和钾、钠、磷、钛等元素
偏硼酸锂熔融-光谱	可以定量测定大多主元素	脱坩困难。没有锶矿石标样，无法定量测定成矿元素锶、钡。
融片-X 荧光	可以定量测量大多主元素及成矿元素	没有锶矿石标样，需配制人工标样。
碳酸钠和氢氧化钠熔融沉淀复溶-光谱	可以定量测量大多主元素及成矿元素	熔矿温度较高，需用银，石墨或刚玉坩埚，成本较高。
过氧化钠氢氧化钠全熔直接酸化光谱	可以定量测定锶矿石中包括二氧化硅的大多主元素	成矿元素锶钡偏低。

方法	优点	缺点
混合溶剂半熔沉淀复溶-原子吸收	可以定量测定锑矿石中，锑、钡、钙、镁、铁等。测定成本低，结果准确。	需逐个元素测定，费时。
混合溶剂半熔沉淀复溶-容量法、重量法或分光光度法	可以定量测定锑矿石中的锑，钡、铝、铁等	费时，成本高

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岩石矿物样品，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，而当样品中的铁、锰含量较高时，需加入盐酸，而锑矿石常常和铁矿石伴生，为了适用于所有类型的锑矿石的测定，本方法选用经典的四酸（ $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HClO}_4$ ）混合酸分解样品。

本标准采用 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HClO}_4$ 分解样品，王水提取，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定锑矿石中铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量，相对目前使用的碱熔原子吸收及其他化学分析方法方法流程更简单，精度高、检出限低，把大型仪器-电感耦合等离子体原子发射光谱仪引入到锑矿石主成分测定分析中，实现了锑矿石多元素的同时测定，成本低效率高。

经过条件实验确定样品的前处理流程为：称取 0.1 克试料置于聚四氟坩埚中。用几滴水湿润后，加入 3 mL 盐酸和 2 mL 硝酸，盖上坩埚盖后，置于多孔控温电热板上，于 110 °C 加热 1 h。取下坩埚盖，加入 3 mL 氢氟酸及 1 mL 高氯酸，盖上坩埚盖，110 °C 加热 2 h，升温至 130 °C，再加热 2 h，取下坩埚盖，升温至约 200 °C，蒸至坩埚内溶液近干。用王水溶液（1+9）吹洗坩埚壁，再放在电热板上蒸干，重复操作此步骤两次直至高氯酸烟冒尽，冷却。

加入 7.5 mL 盐酸溶液（1+1），温热溶解盐类后，再加入 2.5 mL 硝酸溶液（1+1），冷却至室温，将坩埚内溶液转移至 50 mL 容量瓶中用水稀释至刻度摇匀，此为试料溶液。

分取 5 mL 试料溶液，置于 10 mL 刻度比色管中用王水溶液（1+1）稀释至刻度，摇匀，此为上机测定溶液，如试料溶液含盐量较低可用试料溶液直接上机测定。

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。现列表 3 进行混合熔剂半熔（第 1 部分）和混合酸消解（第 3 部分）方法的结果对比：

表 3 混合熔剂半熔和混合酸消解测定锑矿石中主成分结果对比
单位为%

样品 编号	元素	认定值	半熔法 测定均 值*	混合酸 消解均 值*	半熔法 相对误 差 (RE)	混合酸 消解相 对误差 (RE)	相对误 差允许 限 (Y _B)
GBW 07392	Sr	12.21	12.05	8.43	-1.3	-30.9	2.0
	Ba	1.18	1.17	0.57	-0.85	-51.7	4.5
	CaO	0.27	0.285	0.278	5.6	3.0	6.5
	MgO	0.147	0.135	0.155	-8.2	5.4	7.6
	Fe ₂ O ₃	7.26	7.40	7.16	1.5	-1.8	2.5
	Al ₂ O ₃	13.74	13.85	14.01	0.8	2.0	1.9
	K ₂ O	0.28	—	0.288	—	2.8	6.6
	Na ₂ O	0.27	—	0.246	—	-7.4	6.7
	TiO ₂	0.58	0.37	0.565	-36	-2.6	5.5
	P ₂ O ₅	0.26	—	0.265	—	1.9	6.7
GBW 07393	Sr	19.17	19.25	6.46	0.4	-66.3	1.6
	Ba	1.87	1.91	0.5	2.1	-73.3	4.0
	CaO	0.20	0.220	0.19	10.0	-5.0	7.2
	MgO	0.101	0.095	0.106	-5.9	4.9	8.2
	Fe ₂ O ₃	6.23	6.38	6.15	2.4	-1.3	2.6
	Al ₂ O ₃	8.09	8.23	8.12	1.7	-0.4	2.4
	K ₂ O	0.24	—	0.251		4.6	6.8
	Na ₂ O	0.21	—	0.193		-4.8	7.0
	TiO ₂	0.48	0.19	0.458	-60.4	-4.2	5.8
	P ₂ O ₅	0.14	—	0.151		7.9	7.6

注*: 4 次样品测定结果均值

结论: 从上表可以看出, 混合酸分解的前处理方法不能完全消解锑矿石中的锑、钡等成矿元素, 从消解后的测定溶液也可以看出不是完全澄清透明, 有一些不溶物存在。但是不影响钙、镁、铁、铝、钾、

钠、钛、磷的测定，而半熔法不能测碱金属钾、钠和两性金属钛、还有非金属磷，这些元素除了受熔剂的影响并且还不在于碱溶液的沉淀中，混合酸消解法的结果测定钙、镁、铁、铝、钾、钠、钛、磷均能满足《地质矿产实验室测试质量管理规范（DZ/T 0130-2006）》的相对误差允许限的要求，但是不能用于测定成矿元素锶、钡。

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 公司的光谱仪 PerkinElmer Optima 8000 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 4，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 4 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作参考条件

仪器参数	设定值
ICP 功率 (W)	1300
冷却气流量 (L/min)	15.0
辅助气流量 (L/min)	0.20
雾化气流量 (L/min)	0.60
泵速 (L/min)	1.5
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铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定。

一、测定元素及波长

电感耦合等离子体原子发射光谱分析法的线性范围一般可达 5 个数量级，对于主元素，由于浓度相对较高，有些元素的灵敏线在高含量测定时会引起工作曲线弯曲，因此在本方法中，主元素测定选择次灵敏线，使被测溶液含量在测定线性范围内。本方法主要目的是为了准确测定锆矿石中的造岩元素，由于锆矿石中的主成分是锆，而二氧化硅的含量比较少，所以会造成溶液的含盐量比较高，通过实验发现，上机溶液的稀释倍数必须达到 500 甚至 1000 倍才能满足测定要求，即读数比较稳，精度高，否则没测几个样再回测质量监控溶液就会发现重现性比较差。所以必须要在被测溶液浓度满足测量要求的情况下尽量减少测量溶液的基体效应，根据被测元素的含量高低，稀释倍数一般保持在 500~1000 之间。

使用 PerkinElmer Optima 8000 测定锆矿石样品中的铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量，根据锆矿石各元素的含量范围和尽量避免谱线间的干扰，初步确定电感耦合等离子体原子发射光谱可分析元素，各元素的分析谱线推荐波长见表 5。

表 5 分析谱线波长

元素	谱线 (nm)
Al	396.153
Ca	317.933
Fe	238.204
K	766.490
Na	589.592
Mg	279.077
P	214.914
Ti	334.940

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原子发射光谱可分析元素，选择元素分析用谱线，配制的多元素混合标

准工作溶液的元素组合、浓度见表 6 和表 7、介质为王水溶液(1+9)。

表 6 校准标准溶液的元素组合 A 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	校准标准溶液 A 系列的质量浓度				
		A 系列 1	A 系列 2	A 系列 3	A 系列 4	A 系列 5
1	Al	10.0	50.0	100	160	200
2	Ca	10.0	50.0	100	200	250
3	Fe	10.0	50.0	100	160	200
4	K	1.00	5.00	10.0	20.0	40.0
5	Mg	10.0	50.0	100	160	200
注1：校准溶液元素浓度可以根据测定溶液的元素含量进行调整。 注2：配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准标准溶液，0℃~5℃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℃~5℃下避光密闭保存，有效期1个月。						

表 7 校准标准溶液的元素组合 B 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	校准标准溶液组合 B 系列的质量浓度				
		B 系列 1	B 系列 2	B 系列 3	B 系列 4	B 系列 5
6	Na	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
7	P	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
8	Ti	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
注1：校准溶液元素浓度可以根据测定溶液的元素含量进行调整。 注2：配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准标准溶液，0℃~5℃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℃~5℃下避光密闭保存，有效期1个月。						

用上述标准溶液做标曲线如图 1，可以看出在测量范围内，选定的元素测量线的标准溶液的线性相关系数都达到 $\gamma \geq 0.999$ 。

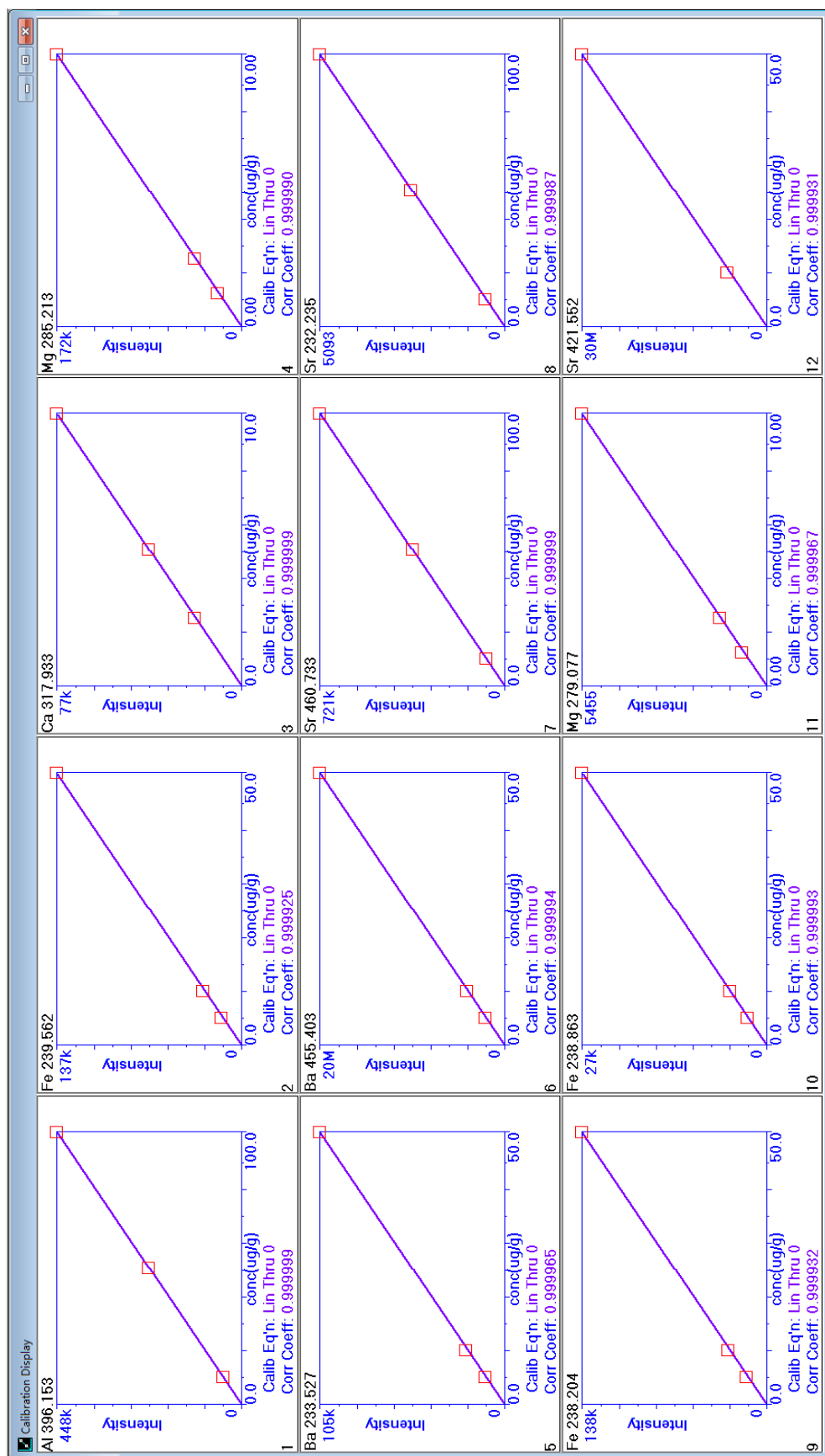


图 1、标准曲线图

三、方法检出限和测定范围

方法检出限及测定范围见表 8。表 8 列出元素测定上限的浓度是根据现有锆矿石样品的最高含量确定的，因为电感耦合等离子体原子发射光谱仪的线性范围为一般可达 5 个数量级，通过减少称样量，增加稀释体积实现。

表 8 方法检出限和测定范围

单位为 %					
成 分	方法检出限	测定范围	成 分	方法检出限	测定范围
Al	0.005	0.02~10	Mg	0.02	0.06~10
Ca	0.01	0.04~13	Na	0.02	0.05~1.0
Fe	0.01	0.04~10	P	0.02	0.04~1.0
K	0.02	0.06~2	Ti	0.001	0.003~1.0
注1：方法检出限是用方法流程空白12次测定结果的3倍标准偏差在500倍稀释倍数条件下计算求得。					
注2：测定范围下限用方法流程空白12次测定结果的10倍标准偏差，在500稀释倍数条件下的计算求得，是用表4所列仪器条件测定。					

四、光谱干扰、背景影响及扣除

本方法进行了锆矿石含量较高的锶、钡、铁、铝、钙、镁元素对其它元素的干扰校正。仪器标准化后，依次分别喷入锶、钡、铁、铝、钙、镁 100 $\mu\text{g/ml}$ 的单元素标准溶液（因为样品溶液被测元素浓度均低于此浓度），并分别观察在其它各通道上的信号。实验结果：锶、钡、铁、铝、钙、镁在其他元素选定的分析谱线上无明显的干扰。。

ICP-AES 光谱分析中存在的主要干扰为光谱干扰和基体效应。本方法采用高倍稀释，盐效应干扰及化学干扰等基体干扰轻微；测量时均用计算机系统软件自动扣除背景，为了补偿背景干涉，分别对样品空白、试样溶液、标准溶液作扫描分析。从所得的扫描图分析背景和元素间干扰情况。从图中可以看出，所选择的测量谱线之间不存在明显干扰。由于光谱的每个被测元素均有多条谱线，尽量选择被测元素被主元素干扰小的线。如果实在避开不了的干扰，对于 PE 公司的光

谱仪 PerkinElmer Optima 8000 可采用多谱拟合 (MSF) 和元素间校正 (IEC) 的方式建立校正数学模型扣除干扰。其他公司的光谱仪也有其各自的干扰校正方式。

五、介质酸度的选择

锆矿石经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解, Si 生成 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原子发射光谱仪测定试液中铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛的含量。在浓度(质量分数)5 %~20 %的王水介质范围测量, 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 10%王水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、现有锆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锆矿石标准方法, 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/T6379.1-2004 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 μ 。

方法精密度试验样品编号见表 9，验证样品各元素的认定值见表 10，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（ SrSO_4 ）和菱锶矿（ SrCO_3 ）。

表 9 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	菱锑矿
6	NBFSr-6	GBW(E)70203	菱锑矿

表 10 精密度协作试验样品各成分的认定值

单位为 %

元素	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
Al	7.27	4.28	0.116	1.70	0.392	1.74
Ca	0.193	0.143	1.11	0.936	12.54	13.29
Fe	5.08	4.36	1.00	1.91	0.175	1.97
K ^a	2324	1992	91.3	556	1826	7803
Mg	0.0886	0.0609	0.271	0.235	0.223	2.78
Na	0.0886	0.0609	0.271	0.235	0.223	2.78
P ^a	1135	611	61	297		
Ti ^a	3477	2878	83.9	833	288	1918
^a 该成分的含量范围单位为 μg/g						

二、实验室内分析方法精密度准确度验证试验

首先对上述 6 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 11 次重复测定,检验方法的精密度与准确度,验证结果见表 11~18。

表 11 Al_2O_3 含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	13.74	13.91,13.81,13.9,13.89,13.64,13.83, 13.52,13.78,13.91,13.85,13.82,13.83	13.81	0.12	0.85	0.51
GBW 7393	8.09	7.88,7.89,7.91,7.93,8.09,7.86,7.84, 7.94,7.95,7.93,7.96,7.99	7.92	0.07	0.84	-2.1
GBW 7394	0.22	0.219,0.252,0.233,0.234,0.232,0.239, 0.229,0.239,0.243,0.24,0.227,0.218	0.234	0.01	4.2	6.4
GBW(E) 70200	3.21	3.31,3.23,3.25,3.18,3.18,3.24,3.34, 3.35,3.31,3.12,3.14,3.11	3.23	0.08	2.6	0.62
GBW 7395	0.74	0.715,0.731,0.752,0.752,0.772,0.724, 0.758,0.711,0.763,0.734,0.727,0.759	0.742	0.02	2.7	0.27
GBW(E) 70203	3.29	3.12,3.29,3.35,3.23,3.27,3.3,3.18,3.24, 3.21,3.29,3.19,3.25	3.24	0.06	1.9	-1.5

表 12 CaO 含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	0.27	0.276,0.259,0.275,0.298,0.274,0.281, 0.272,0.255,0.268,0.273,0.279	0.274	0.011	4.1	1.5
GBW 7393	0.20	0.183,0.192,0.188,0.19,0.187,0.218, 0.197,0.207,0.195,0.201,0.213	0.197	0.011	5.7	-1.5
GBW 7394	1.56	1.65,1.65,1.67,1.73,1.64,1.62,1.65,1.69, 1.74,1.66,1.69	1.66	0.03	1.6	6.4
GBW(E) 70200	1.31	1.35,1.36,1.35,1.35,1.38,1.32,1.37,1.36, 1.33,1.38,1.35	1.35	0.02	1.4	3.1
GBW 7395	17.55	17.32,17.46,17.49,17.62,17.67,17.63, 17.66,17.82,17.74,17.96,17.71	17.64	0.18	0.99	0.5
GBW(E) 70203	18.59	18.30,18.59,18.6,18.51,18.71,18.42, 18.59,18.64,18.52,18.52,18.99	18.58	0.17	0.93	0.05

表 13 Fe₂O₃ 含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	7.26	7.22, 7.16, 7.24, 7.23, 7.23, 7.17, 7.15, 7.21, 7.21, 7.13, 7.41, 7.01	7.20	0.09	1.3	-0.83
GBW 7393	6.23	6.48, 6.46, 6.48, 6.16, 6.27, 6.11, 6.14, 6.2, 6.13, 6.16, 6.19, 6.26	6.25	0.14	2.3	0.32
GBW 7394	1.43	1.43, 1.42, 1.43, 1.41, 1.48, 1.38, 1.38, 1.40, 1.51, 1.42, 1.45, 1.43	1.43	0.04	2.7	0
GBW(E) 70200	2.73	2.63, 2.49, 2.62, 2.51, 2.65, 2.54, 2.67, 2.65, 2.65, 2.74, 2.72, 2.74	2.63	0.08	3.2	-3.7
GBW 7395	0.25	0.256, 0.247, 0.237, 0.244, 0.248, 0.259, 0.23, 0.24, 0.241, 0.23, 0.251, 0.243	0.244	0.009	3.7	-2.4
GBW(E) 70203	2.82	2.67, 2.79, 2.66, 2.73, 2.80, 2.69, 2.76, 2.62, 2.59, 2.71, 2.76, 2.76	2.71	0.07	2.5	-3.9

表 14 K₂O 含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	0.28	0.286, 0.259, 0.283, 0.256, 0.264, 0.287, 0.271, 0.267, 0.256, 0.262, 0.277, 0.283	0.271	0.012	4.4	-3.2
GBW 7393	0.24	0.248, 0.244, 0.252, 0.234, 0.244, 0.243, 0.257, 0.265, 0.236, 0.25, 0.244, 0.227	0.245	0.010	4.2	2.1
GBW 7394	0.011	0.007, 0.009, 0.014, 0.01, 0.011, 0.007, 0.007, 0.009, 0.01, 0.008, 0.01, 0.008	0.009	0.002	22	-18
GBW(E) 70200	0.067	0.075, 0.066, 0.08, 0.054, 0.067, 0.065, 0.075, 0.07, 0.062, 0.068, 0.065, 0.061	0.068	0.008	12	1.5
GBW 7395	0.22	0.234, 0.225, 0.216, 0.239, 0.226, 0.221, 0.214, 0.226, 0.225, 0.216, 0.214, 0.222	0.223	0.008	3.5	1.4
GBW(E) 70203	0.94	0.946, 0.906, 0.918, 0.916, 0.938, 0.926, 0.904, 0.896, 0.943, 0.893, 0.932, 0.938	0.921	0.019	2.0	-2.0

表 15 MgO 含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	0.147	0.154,0.132,0.142,0.147, 0.155,0.148, 0.157,0.156,0.135,0.129 ,0.167,0.155	0.148	0.012	7.8	0.68
GBW 7393	0.101	0.077,0.096,0.117,0.083,0.075,0.086, 0.084,0.099,0.094,0.12,0.088,0.12	0.095	0.016	17	-5.9
GBW 7394	0.45	0.482,0.443,0.47,0.467,0.459, 0.479, 0.473, 0.433,0.452 ,0.452,0.471,0.466	0.463	0.015	3.2	2.9
GBW(E) 70200	0.39	0.394,0.402,0.425,0.386 ,0.395,0.388, 0.376,0.385,0.379,0.392, 0.378,0.382	0.390	0.013	3.4	0
GBW 7395	0.37	0.355,0.356,0.348,0.379, 0.355,0.36, 0.347,0.349,0.362, 0.338,0.364,0.372	0.357	0.011	3.2	-3.5
GBW(E) 70203	4.61	4.54 ,4.54,4.63,4.49,4.58,4.57,4.60, 4.64, 4.62,4.60,4.67,4.54	4.58	0.05	1.2	-0.65

表 16 Na₂O 含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	0.27	0.274,0.266,0.280,0.276,0.261,0.272, 0.268,0.283,0.269,0.258,0.275	0.271	0.008	2.8	0.37
GBW 7393	0.21	0.209,0.195,0.202,0.195, 0.208,0.215, 0.223,0.210,0.204,0.213,0.197	0.206	0.009	4.3	-1.9
GBW 7394	0.014	0.009,0.011,0.012,0.01,0.01,0.005, 0.006,0.007,0.015,0.009,0.008	0.009	0.003	31	-36
GBW(E) 70200	0.063	0.055,0.06,0.075,0.063,0.068, 0.059, 0.061,0.057,0.064,0.074, 0.064	0.064	0.006	10	1.6
GBW 7395	0.017	0.016,0.015,0.016,0.017 ,0.015,0.019, 0.018,0.021,0.015,0.020,0.017	0.017	0.002	12	0
GBW(E) 70203	0.043	0.045,0.048,0.041,0.048,0.045,0.044, 0.039,0.040,0.038,0.048,0.043	0.044	0.004	8.4	2.3

表 17 P_2O_5 含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	0.26	0.235,0.26,0.239,0.247,0.255, 0.255, 0.249,0.257,0.23,0.232, 0.246,0.275	0.248	0.013	5.3	-4.6
GBW 7393	0.14	0.155,0.145,0.129,0.133,0.127,0.155, 0.143,0.14,0.152,0.13,0.136,0.142	0.141	0.010	7.1	0.71
GBW 7394	0.014	0.011,0.017,0.017, 0.012,0.011,0.02, 0.01, 0.025,0.011,0.031,0.013,0.019	0.016	0.007	40	14
GBW(E) 70200	0.068	0.061,0.067,0.078,0.064,0.062,0.072, 0.071,0.075,0.066,0.062,0.06, 0.069	0.067	0.006	8.7	-1.5

表 18 TiO_2 含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	0.58	0.594,0.572,0.573,0.587, 0.58, 0.603, 0.573,0.588,0.575,0.583,0.594,0.585	0.584	0.010	1.7	0.69
GBW 7393	0.48	0.511,0.499,0.475,0.471, 0.475, 0.485, 0.5,0.519, 0.479,0.504,0.49,0.49	0.492	0.015	3.1	2.5
GBW 7394	0.014	0.011,0.015,0.013,0.012, 0.011,0.015, 0.013,0.016,0.014,0.013, 0.017,0.011	0.013	0.002	15.1	-7.1
GBW(E) 70200	0.139	0.134,0.136,0.137,0.139, 0.136,0.136, 0.147,0.142,0.150,0.145, 0.129,0.133	0.139	0.006	4.5	0
GBW 7395	0.048	0.046,0.051,0.046,0.051, 0.046,0.048, 0.051,0.048,0.050,0.048,0.043,0.055	0.049	0.003	6.6	2.1
GBW(E) 70203	0.32	0.310,0.316,0.309,0.317,0.319,0.315, 0.316,0.313,0.309,0.319, 0.325,0.319	0.316	0.005	1.5	-1.2

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/T6379.1-2004 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 19），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 19 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 20~35。

表 20 AI 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	7.27	4.28	0.116	1.70	0.392	1.74
代码						
01	7.10	4.36	0.127	1.72	0.383	1.78
	7.26	4.47	0.128	1.71	0.404	1.76
	7.39	4.35	0.124	1.72	0.412	1.71
	7.16	4.40	0.135	1.73	0.392	1.68
02	7.30	4.36	0.129	1.64	0.380	1.68
	7.42	4.37	0.114	1.64	0.381	1.68
	7.49	4.41	0.109	1.65	0.380	1.68
	7.52	4.39	0.114	1.64	0.373	1.68
03	7.35	4.28	0.128	1.72	0.364	1.76
	7.42	4.13	0.118	1.71	0.373	1.79
	7.40	4.40*	0.125	1.65	0.385	1.75
	7.42	4.24	0.137	1.64	0.412	1.74
04	7.26	4.28	0.121	1.65	0.370	1.68
	7.24	4.32	0.112	1.66	0.377	1.69
	7.27	4.33	0.121	1.66	0.370	1.68
	7.25	4.34	0.112	1.66	0.377	1.69
05	7.35	4.21	0.108	1.72	0.383	1.70
	7.26	4.22	0.110	1.71	0.371	1.73
	7.33	4.23	0.107	1.74	0.377	1.73
	7.20	4.23	0.111	1.74	0.381	1.74
06	7.31	4.27	0.121	1.67	0.386	1.66
	7.27	4.34	0.114	1.91*	0.379	1.74
	7.25	4.29	0.138	1.51	0.388	1.58
	7.26	4.38	0.123	1.61	0.367	1.62
07	7.25	4.32	0.105	1.69	0.392	1.74
	7.34	4.28	0.110	1.72	0.362	1.80
	7.19	4.33	0.110	1.78	0.380	1.70
	7.31	4.42	0.100	1.61	0.409	1.81
08	7.36	4.29	0.127	1.71	0.408	1.80
	7.31	4.22	0.127	1.69	0.402	1.82

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	7.27	4.28	0.116	1.70	0.392	1.74
代码						
	7.40	4.31	0.126	1.67	0.402	1.79
	7.43	4.30	0.123	1.65	0.408	1.79
09	7.44	4.26	0.109	1.62	0.352	1.60
	7.48	4.24	0.109	1.66	0.349	1.61
	7.57	4.19	0.108	1.62	0.347	1.62
	7.48	4.23	0.107	1.60	0.351	1.61
10	7.26	4.23	0.105	1.61	0.373	1.60
	7.28	4.22	0.106	1.64	0.377	1.62
	7.27	4.25	0.103	1.61	0.370	1.63
	7.27	4.23	0.105	1.62	0.374	1.62

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 21 AI 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	10
总平均值 (\bar{y}) /%	7.33	4.30	0.117	1.67	0.381	1.70
重复性标准差 (S_r) /%	0.06	0.04	0.006	0.04	0.011	0.03
重复性变异系数/%	0.89	0.97	4.8	2.2	2.8	1.9
重复性限 (r) /%	0.18	0.12	0.016	0.10	0.031	0.09
再现性标准差 (S_R) /%	0.11	0.08	0.010	0.05	0.018	0.07
再现性变异系数/%	1.4	1.8	8.9	3.2	4.6	4.1
再现性限 (R) /%	0.30	0.21	0.030	0.15	0.050	0.20
$\gamma = S_R / S_r$	1.62	1.81	1.84	1.46	1.63	2.15
A	0.65	0.64	0.64	0.66	0.65	0.64
认定值 (μ) /%	7.27	4.28	0.116	1.70	0.392	1.74
测量方法偏倚 (δ) /%	0.058	0.015	0.001	-0.033	-0.011	-0.038
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.011	-0.033	-0.006	-0.068	-0.023	-0.082
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.127	0.064	0.007	0.002	0.000	0.007
相对误差 (RE) /%	0.80	0.35	0.86	-1.9	-2.8	-2.2

表 22 Ca 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	0.193	0.143	1.11	0.936	12.54	13.29
代码						
01	0.175	0.137	1.10	0.984*	12.74	12.71
	0.171	0.141	1.09	0.951*	12.64	12.64
	0.179	0.130	1.06	0.874*	12.68	12.63
	0.190	0.123*	1.11	0.872*	12.54	12.61
02	0.171	0.127	1.05	0.901	13.06	13.02
	0.175	0.124	1.04	0.906	13.01	13.11
	0.171	0.124	1.03	0.909	12.97	13.00
	0.176	0.125	1.05	0.905	12.88	13.07
03	0.194	0.135	1.09	0.940*	12.34	12.84
	0.194	0.138	1.06	0.853*	12.51	12.86
	0.202	0.134	1.05	0.871*	12.37	12.75
	0.193	0.144	1.05	0.932*	12.55	12.75
04	0.182	0.131	0.999	0.889	12.48	13.20
	0.188	0.130	1.03	0.878	12.36	13.24
	0.190	0.131	1.00	0.882	12.39	13.21
	0.185	0.130	1.03	0.886	12.35	13.26
05	0.172	0.142	1.04	1.04	12.59	13.47
	0.173	0.151	1.06	1.03	12.66	13.41
	0.171	0.143	1.05	1.05	12.67	13.45
	0.172	0.146	1.07	1.02	12.57	13.45
06	0.194	0.140	1.07	0.909	12.38	13.09
	0.208	0.138	1.13	0.903	12.38	13.08
	0.207	0.138	1.12	0.896	12.15	13.05
	0.201	0.137	1.09	0.880	12.35	13.03
07	0.205	0.153*	1.03	0.888*	12.54	13.29
	0.225	0.140*	1.03	0.951*	12.53	13.36
	0.177*	0.160*	1.13	0.910*	12.45	13.24
	0.206	0.130*	1.04	0.871*	12.58	13.37
08	0.181	0.134	1.15	0.956	12.19	12.96
	0.179	0.132	1.16	0.950	12.37	13.09

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	0.193	0.143	1.11	0.936	12.54	13.29
代码						
	0.179	0.129	1.17	0.956	12.34	13.04
	0.182	0.133	1.11	0.950	12.25	13.06
09	0.217	0.138	1.29*	1.00	13.10	13.00
	0.221	0.138	1.30*	1.00	13.04	13.20
	0.222	0.136	1.29*	1.02	13.03	13.11
	0.224	0.137	1.28*	1.03	13.08	13.17
10	0.230	0.166	1.07	0.935	12.51	13.28
	0.232	0.166	1.08	0.933	12.53	13.27
	0.235	0.166	1.10	0.935	12.52	13.26
	0.232	0.166	1.07	0.937	12.51	13.26

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 23 Ca 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	9	9	7	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.195	0.139	1.07	0.946	12.58	13.10
重复性标准差 (S_r) /%	0.005	0.003	0.02	0.009	0.07	0.05
重复性变异系数/%	2.6	2.0	2.3	1.0	0.58	0.38
重复性限 (r) /%	0.014	0.008	0.07	0.026	0.21	0.14
再现性标准差 (S_R) /%	0.022	0.012	0.04	0.059	0.27	0.24
再现性变异系数/%	11	8.7	4.1	6.2	2.1	1.9
再现性限 (R) /%	0.061	0.034	0.12	0.167	0.76	0.69
$\gamma = S_R / S_r$	4.27	4.37	1.79	6.38	3.70	4.88
A	0.62	0.62	0.64	0.62	0.63	0.62
认定值 (μ) /%	0.193	0.143	1.11	0.936	12.54	13.29
测量方法偏倚 (δ) /%	0.002	-0.004	-0.038	0.01	0.04	-0.193
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.011	-0.012	-0.066	-0.027	-0.128	-0.344
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.015	0.003	-0.009	0.047	0.208	-0.042
相对误差 (RE) /%	1.0	-2.8	-3.4	1.1	0.32	-1.5

表 24 Fe 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	5.08	4.36	1.00	1.91	0.175	1.97
代码						
01	5.01	4.47	1.02	1.93	0.168	1.91
	5.17	4.53	1.08	1.88	0.182	1.95
	5.06	4.63	1.06	1.92	0.169	2.08*
	5.02	4.22*	1.10	1.91	0.174	2.08*
02	4.96	4.22	0.920	1.90	0.185	2.03
	4.97	4.36	0.925	1.92	0.182	2.04
	5.04	4.34	0.912	1.92	0.178	2.03
	5.06	4.31	0.918	1.91	0.181	2.04
03	5.06	4.34	1.07	2.05*	0.170	1.97
	5.36*	4.52*	1.06	1.93	0.169	1.97
	5.13	4.28	1.03	1.93	0.167	1.93
	5.11	4.57*	1.02	2.07*	0.168	1.94
04	4.90	4.32	0.966	1.85	0.188	1.96
	4.95	4.36	0.979	1.84	0.192	1.95
	4.98	4.40	0.967	1.86	0.188	1.97
	4.92	4.41	0.979	1.85	0.193	1.96
05	5.05	4.21	1.02	1.93	0.163	1.90
	5.02	4.22	1.02	1.95	0.165	1.92
	5.04	4.22	1.01	1.95	0.162	1.92
	4.95	4.25	1.02	1.93	0.166	1.92
06	4.90	4.42	0.971	1.82	0.162	1.88
	4.94	4.26	1.01	1.76	0.162	1.93
	4.81	4.41	0.985	1.84	0.159	1.90
	5.01	4.32	0.978	1.77	0.158	1.90
07	5.05	4.41	1.05	1.94	0.175*	1.97
	5.14	4.35	1.00	2.00	0.096*	2.02
	5.02	4.42	1.05	1.95	0.199*	1.97
	5.07	4.46	1.06	1.88	0.199*	2.02
08	5.06	4.39	0.930	1.94	0.168	1.94
	5.09	4.40	0.972	2.01	0.161	1.99
	5.06	4.34	0.965	2.01	0.161	1.96

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	5.08	4.36	1.00	1.91	0.175	1.97
代码						
	5.08	4.34	0.951	1.94	0.168	2.04
09	4.91	4.29	1.00	1.75	0.164	1.77
	4.94	4.27	1.00	1.75	0.156	1.79
	4.95	4.29	0.988	1.75	0.157	1.77
	4.95	4.27	0.987	1.72	0.159	1.74
10	5.10	4.36	1.00	1.87	0.171	1.80
	5.11	4.38	1.01	1.89	0.173	1.81
	5.12	4.34	1.03	1.88	0.173	1.82
	5.11	4.36	1.00	1.90	0.175	1.84

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 25 Fe 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	9	10
总平均值 (\bar{y}) /%	5.02	4.35	1.00	1.89	0.170	1.93
重复性标准差 (S_r) /%	0.05	0.05	0.02	0.03	0.003	0.02
重复性变异系数/%	1.0	1.1	1.9	1.4	1.9	1.2
重复性限 (r) /%	0.14	0.13	0.05	0.08	0.009	0.06
再现性标准差 (S_R) /%	0.08	0.09	0.05	0.08	0.011	0.09
再现性变异系数/%	1.6	2.1	4.7	4.1	6.3	4.4
再现性限 (R) /%	0.23	0.26	0.13	0.22	0.030	0.24
$\gamma = S_R / S_r$	1.73	1.93	2.55	2.87	3.25	3.79
A	0.65	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63
认定值 (μ) /%	5.08	4.36	1.00	1.91	0.175	1.97
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.059	-0.010	0	-0.024	-0.005	-0.044
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.112	-0.068	-0.030	-0.072	-0.011	-0.098
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	-0.006	0.048	0.030	0.025	0.002	0.009
相对误差 (RE) /%	-1.2	-0.23	0.00	-1.3	-2.9	-2.2

表 26 K 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	2324	1992	91.3	556	1826	7803
代码						
01	2351	2174	118	590	1728	7350
	2426	2146	123	604	1787	7290
	2259	2067	115	623	1790	7450
	2634*	2159	125	596	1811	7510
02	2311	2022	113	562	1640	7709
	2280	2148	102	587	1670	7687
	2250	2040	108	588	1670	7699
	2292	2037	105	577	1650	7761
03	2389	1989	80.7	621*	1525	7544
	2423	2078	75.3	561	1558	7991
	2378	2017	78.0	557	1562	7701
	2328	2161	83.0	584	1536	7661
04	2188	1943	78.3	527	1780	7766
	2167	1867	79.4	527	1820	7784
	2190	1945	78.4	528	1850	7774
	2169	1869	79.4	527	1890	7792
05	2230	1870	75.2	528	2030	7750
	2210	1900	75.0	545	2040	7740
	2220	1880	74.9	544	2030	7800
	2210	1860	75.4	522	2020	7790
06	2291	1928	82.4	521	1620	7341
	2285	1991	81.3	524	1660	7737
	2268	2062	74.4	526	1580	7735
	2202	2042	65.8	525	1500	7580
07	2403	1866*	103	532	1629*	7803
	2417	1700*	105	540	1695*	7828
	2336	2069*	100	530	2089*	7759
	2500	2020*	98.0	528	1987*	8068
08	2432	2125	58.1	531	1992	7969
	2366	2084	58.1	540	1992	7969
	2424	2100	66.4	556	2158*	7886

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	2324	1992	91.3	556	1826	7803
代码						
	2391	2125	58.1	540	1826	7886
09	2480	2150	106	622	1800	8290
	2470	2180	94.0	597	1740	8330
	2470	2140	103	608	1880	8440
	2550	2160	100	615	1920	8420
10	2463	2012	107	592	1874	7904
	2503	2031	107	590	1891	7949
	2424	2018	110	592	1860	7924
	2465	2023	106	592	1869	7932

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 27 K 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	9	10	10	9	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	2344	2037	90.6	561	1783	7807
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	42	45	4.1	10	50	105
重复性变异系数/%	1.8	2.2	4.5	1.7	2.8	1.3
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	118	127	11.6	27	141	296
再现性标准差 S_R / ($\mu\text{g/g}$)	113	104	19.5	35	167	269
再现性变异系数/%	4.8	5.1	21	6.2	9.4	3.4
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	319	294	55.1	98	472	760
$\gamma = S_R / S_r$	2.70	2.33	4.74	3.62	3.35	2.57
A	0.63	0.63	0.62	0.63	0.63	0.63
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	2324	1992	91.3	556	1826	7803
测量方法偏倚(δ) / ($\mu\text{g/g}$)	20	45	-0.7	5	-43	4
置信区间 ($\delta - AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	-51	-21	-12.8	-17	-148	-165
置信区间 ($\delta + AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	91	111	11.5	27	61	174
相对误差 (RE) / %	0.86	2.3	-0.72	0.89	-2.4	0.057

表 28 Mg 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	0.0886	0.0609	0.271	0.235	0.223	2.78
代码						
01	0.0837	0.0597	0.266	0.241	0.224	2.82
	0.0857	0.0576	0.286	0.234	0.234	2.87
	0.0840	0.0589	0.282	0.252	0.247	2.92
	0.0824	0.0615	0.277	0.267*	0.252	2.95
02	0.0851	0.0557	0.252	0.215	0.207	2.71
	0.0826	0.0574	0.256	0.220	0.201	2.72
	0.0805	0.0559	0.257	0.217	0.211	2.71
	0.0817	0.0550	0.258	0.214	0.203	2.71
03	0.0911	0.0585	0.298	0.239	0.206	2.90
	0.0911	0.0531*	0.286	0.235	0.207	2.99
	0.0894	0.0601	0.281	0.233	0.241	2.90
	0.0881	0.0599	0.283	0.229	0.242	2.91
04	0.0879	0.0613	0.281	0.244	0.226	2.84
	0.0879	0.0597	0.287	0.241	0.232	2.88
	0.0880	0.0613	0.281	0.245	0.226	2.85
	0.0880	0.0598	0.287	0.241	0.232	2.88
05	0.0883	0.0602	0.261	0.223	0.219	2.84
	0.0887	0.0604	0.268	0.228	0.215	2.87
	0.0891	0.0607	0.265	0.225	0.218	2.87
	0.0885	0.0608	0.272	0.227	0.219	2.85
06	0.0840	0.0594	0.277	0.232	0.233	2.73
	0.1013*	0.0596	0.284	0.230	0.230	2.88
	0.0875	0.0606	0.281	0.233	0.225	2.81
	0.0853	0.0587	0.279	0.233	0.226	2.80
07	0.0897	0.0602	0.285	0.252	0.223	2.78
	0.0898	0.0585	0.254*	0.232*	0.198	2.79
	0.0903	0.0610	0.287	0.267	0.180	2.72
	0.0889	0.0594	0.299	0.260	0.225	2.79
08	0.0838	0.0591	0.281	0.220	0.205	2.80
	0.0826	0.0597	0.291	0.229	0.205	2.77
	0.0832	0.0603	0.265	0.219	0.205	2.79

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	0.0886	0.0609	0.271	0.235	0.223	2.78
代码						
	0.0820	0.0591	0.277	0.228	0.217	2.78
09	0.0883	0.0584	0.284	0.230	0.230	2.70
	0.0892	0.0577	0.286	0.230	0.231	2.73
	0.0902	0.0572	0.282	0.233	0.225	2.72
	0.0896	0.0586	0.280	0.236	0.229	2.74
10	0.0915	0.0579	0.258	0.220	0.218	2.87
	0.0915	0.0581	0.260	0.219	0.219	2.85
	0.0909	0.0585	0.258	0.220	0.218	2.87
	0.0921	0.0583	0.256	0.221	0.217	2.89

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 29 Mg 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	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.0872	0.0591	0.276	0.232	0.221	2.82
重复性标准差 (S_r) /%	0.0011	0.0009	0.006	0.004	0.011	0.03
重复性变异系数/%	1.3	1.5	2.2	1.8	4.8	1.2
重复性限 (r) /%	0.0031	0.0025	0.017	0.012	0.030	0.10
再现性标准差 (S_R) /%	0.0034	0.0016	0.013	0.013	0.015	0.08
再现性变异系数/%	3.9	2.7	4.7	5.5	6.6	2.8
再现性限 (R) /%	0.0096	0.0045	0.037	0.036	0.041	0.22
$\gamma = S_R / S_r$	3.07	1.78	2.17	3.02	1.38	2.30
A	0.63	0.64	0.64	0.63	0.66	0.63
认定值 (μ) /%	0.0886	0.0609	0.271	0.235	0.223	2.78
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.0010	-0.0020	0.005	-0.003	-0.002	0.04
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.0030	-0.0030	-0.003	-0.011	-0.012	-0.01
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.0010	-0.0010	0.013	0.005	0.007	0.09
相对误差 (RE) /%	-1.1	-3.3	1.8	-1.3	-0.90	1.4

表 30 Na 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	2003	1558	104	467	126	319
代码						
01	1880	1540	98.2	460	90.2	297
	1920	1544	100	502	92.4	297
	1860	1412	102	479	93.1	301
	1930	1484	98.1	456	93.5	285
02	2006	1751	98.0	543	157	327
	2111	1686	105	545	151	332
	2008	1601	89.0	540	149	337
	2027	1719	93.0	535	162	321
03	2070	1650	100	507	154	335
	2030	1734	105	477	116	341
	2000	1682	96.0	513	128	320
	1960	1798	106	504	133	313
04	1680	1310	76.1	456	102	301
	1640	1350	72.2	463	111	296
	1740	1360	73.2	456	102	301
	1710	1390	74.6	463	111	296
05	2020	1690	94.3	454	123	327
	2020	1590	98.1	457	132	332
	2040	1600	96.6	464	125	337
	2040	1650	102	472	132	321
06	2129	1654	181*	575	211	359
	2121	1703	241*	563	246	336
	2186	1718	207*	582	244	366
	2081	1688	237*	545	240	325
07	2021	1559	97.9	468	126	319
	2083	1690	97.8	472	123	325
	2245*	1820*	97.9	482	130	310
	1823*	1524	97.9	459	132	314
08	1921	1580	104	445	134	341
	1921	1617	111	460	126	326

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	2003	1558	104	467	126	319
代码						
	2025	1595	111	445	141	349
	1988	1595	104	438	119	334
09	2060	1680	53.0	486	96	304
	2090	1680	48.0	477	89	298
	2120	1660	49.0	487	99	292
	2110	1650	58.0	502	92	283
10	1988	1395	347*	523	374*	429*
	1984	1406	348*	525	376*	429*
	1974	1437	346*	526	375*	432*
	1981	1405	346*	527	375*	430*

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 31 Na 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	8	10	9	9
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	1986	1584	90.9	493	133	319
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	38	48	4.0	12	9	10
重复性变异系数/%	1.9	3.0	4.4	2.4	6.8	3.1
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	108	135	11.2	33	26	28
再现性标准差 S_R / ($\mu\text{g/g}$)	130	133	18.8	40	44	21
再现性变异系数/%	6.5	8.4	21	8.2	33	6.6
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	367	377	53.2	115	124	60
$\gamma = S_R / S_r$	3.40	2.79	4.75	3.49	4.86	2.11
A	0.63	0.63	0.62	0.63	0.62	0.64
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	2003	1558	104	467	126	319
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	-17	26	-13	26	7	0
置信区间 ($\delta - AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	-98	-58	-25	1	-20	-13
置信区间 ($\delta + AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	65	110	-1	52	35	14
相对误差 (RE) / %	-0.84	1.7	-13	5.6	5.9	0.12

表 32 P 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	1135	611	61	297	-	-
代码						
01	1111	685	62.5	284	48.9	243
	1190	671	65.2	298	52.9	234
	1149	671	60.8	296	52.6	236
	1245	651	68.0	306	54.0	246
02	1031	565	52.0	273	33.0	250
	1019	558	55.0	282	35.0	256
	1057	583	49.0	258	40.0	205*
	1047	604	60.0	285	32.0	247
03	1041	598	60.5	306	65.9	263
	1116	624	61.6	292	57.3	266
	1074	592	52.2*	293	60.6	257
	1072	632	70.0	317	61.9	243
04	1110	584	52.3	291	52.9	235
	1190	589	53.4	295	46.7	234
	1120	585	53.9	284	52.9	236
	1100	588	54.2	286	46.7	234
05	1200	595	62.5	305	58.2	249
	1200	618	61.7	301	60.2	247
	1200	598	61.5	295	61.1	250
	1200	594	62.7	303	56.6	240
06	1043	586	43.8	274	48.6	218
	1086	593	47.6	279	48.8	234
	1064	603	44.2	274	51.3	230
	1043	588	45.9	270	48.4	224
07	1080*	604	58.3	285	61.0	221
	1200*	620	59.1	294	60.9	230
	907*	620	58.2	276	61.5	216
	1300*	580	57.8	278	61.1	225
08	1135	703*	91.6*	262	92.0	243
	1135	628	91.6*	271	83.0	250

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	1135	611	61	297	-	-
代码						
	1135	663	114*	262	106*	245
	1178	637	96.0*	257	88.0	235
09	1080	592	49.0	298	53.0	229
	1080	604	51.0	272	52.0	224
	1020	595	48.0	277	46.0	233
	1130	599	56.0	285	49.0	221
10	1136	586	55.5	287	51.8	223
	1105	584	55.4	282	51.5	216
	1087	584	55.1	282	52.6	218
	1089	590	55.8	286	52.2	217

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 33 P 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)	9	10	9	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	1112	606	56.2	285	54.9	236
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	33	14	2.8	8	2.7	6
重复性变异系数/%	2.9	2.3	4.9	2.9	5.0	2.5
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	92	39	7.9	23	7.8	17
再现性标准差 S_R / ($\mu\text{g/g}$)	61	30	6.7	14	12.8	14
再现性变异系数/%	5.5	5.0	12	5.0	23	5.8
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	174	86	19.0	41	36.3	39
$\gamma = S_R / S_r$	1.88	2.23	2.41	1.76	-	-
A	0.64	0.64	0.63	0.64	-	-
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	1135	611	61	297	-	-
测量方法偏倚(δ) / ($\mu\text{g/g}$)	-23	-5	-4.8	-12	-	-
置信区间 ($\delta - AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	-63	-24	-9.0	-21	-	-
置信区间 ($\delta + AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	16	15	-0.5	-3	-	-
相对误差 (RE) / %	-2.1	-0.79	-7.8	-4.0	-	-

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	3310	2949	85.3	898	315	2080
	3390	2898	79.2	902	317	2053
	3450	3013	77.6	889	312	2015
	3440	2914	81.2	911	309	2073
02	3267	2571	67.0	841	320	1965
	3292	2608	66.0	829	315	1992
	3228	2660	70.0	845	309	1945
	3235	2548	65.0	822	314	1936
03	3340	2628	92.1	906*	288	2085
	3280	3030	87.7	779*	293	2073
	3340	2845	93.5	843	290	2014
	3360	3071	97.1	876	279	1924
04	3510	2860	102.0	755	266	1896
	3490	2850	101.0	783	274	1942
	3440	2880	105.0	756	279	1898
	3480	2810	99.5	784	265	1944
05	3240	3020	74.1	767	312	1910
	3260	3030	72.3	805	301	1930
	3240	3030	70.6	779	307	1930
	3270	3040	69.5	794	306	1940
06	3567*	2790	128.0	852	336	1970
	3490	2769	122.0	829	333	2080
	3422	2978	127.0	887	341	2040
	3333	2874	128.7	827	329	2000
07	3662*	2913	88.5	853	288	1918
	4000*	2728	87.6	863	292	1954
	3395*	3000	88.7	850	295	1589*
	4075*	3200	90.2	846	280	2000
08	3687	3046	95.9	851	300	2038
	3741	3016	89.9	833	300	2098

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						
	3729	3034	89.9	839	300	1978
	3735	3016	83.9	845	276*	1918
09	3270	2770	80.0	756	269	1840
	3300	2760	75.0	764	275	1840
	3270	2780	71.0	806	273	1880
	3250	2780	70.0	797	265	1820
10	3602	2820	123.9	866	332	1932
	3581	2836	123.0	865	335	1949
	3622	2820	123.2	866	336	1924
	3600	2801	124.1	865	335	1926

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

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)	9	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	3414	2875	91.7	833	302	1965
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	38	97	3.1	16	6	43
重复性变异系数/%	1.1	3.4	3.4	1.9	2.0	2.2
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	108	275	8.7	45	17	122
再现性标准差 S_R / ($\mu\text{g/g}$)	169	155	20.7	45	24	74
再现性变异系数/%	4.9	5.4	23	5.4	7.9	3.8
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	478	438	58.5	127	67	209
$\gamma = S_R / S_r$	4.41	1.59	6.69	2.80	3.92	1.72
A	0.62	0.65	0.62	0.63	0.63	0.65
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	3477	2878	83.9	833	288	1918
测量方法偏倚(δ) / ($\mu\text{g/g}$)	-63	-3	7.8	-0.4	14	47.4
置信区间 ($\delta - AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	-168	-104	-5.1	-28.7	-1	-0.3
置信区间 ($\delta + AS_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	43	97	20.6	27.9	28	95.1
相对误差 (RE) / %	-1.8	-0.12	9.2	-0.05	4.7	2.5

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 36。

表 36 混合酸消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法
测定 8 个元素含量的精密度

单位为%

成分	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
Al	0.117~7.33	$r=0.0597\ m^{0.5937}$	$R=0.104\ m^{0.5836}$
Ca	0.139~13.10	$r=0.0362\ m^{0.6369}$	$R=0.0447+0.0650\ m$
Fe	0.170~5.02	$r=0.0419\ m^{0.7923}$	$R=0.116\ m^{0.6386}$
K ^b	90.6~7807	$r=0.314\ m^{0.7723}$	$R=2.91\ m^{0.6193}$
Na ^b	90.9~1986	$r=0.517\ m^{0.7166}$	$R=55.8+0.159\ m$
Mg	0.0591~2.82	$r=0.0602\ m$	$R=0.135\ m$
P ^b	54.9~1112	$r=3.95+0.0659\ m$	$R=19.6+0.111\ m$
Ti ^b	91.7~3414	$r=0.144\ m^{0.8748}$	$R=42.1+0.114\ m$
<div><div>^a 表中 m 为测试结果的总平均值。</div><div>^b 该元素的含量单位为 $\mu\text{g/g}$。</div></div>			

第八节 技术经济论证及预期的经济效果

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已推广近二十年,由叶家瑜、江宝林编著的 2001 年地质出版社出版的《区域地球化学勘查样品分析方法》就收录了该方法,国标方法《硅酸盐岩石化学分析方法三氧化二铝等 20 个成分量测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(GB/T 14506.32-2019)》也使用了本方法,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,《锑矿石化学分析方法 第 3 部分:铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》,精密度高,准确度符合 DZ/T 0130.3-2006《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》的天青石分析结果相对误差允许限测定要求。本方法为大型仪器多元素同时测定和常规化学法相比简便快速,提高了检测工作效率,和原来的经典检测方法相比,能实现一次熔矿,多元素同时测量,效率高,检出限低。用聚四氟乙烯坩埚替代了铂坩埚(刚玉坩、银坩坩溶样),降低了生产成本,扩大了应用范围,适合大批量生产的需要,有良好的经济效益。

本方法为锶矿石中钙、镁、钠、钾、磷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储备,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。所以本部分的制定没有可采用的相关国际标准方法。

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 2958.4-1997 天青石矿石中钙和镁含量的测定 原子吸收光谱法；

3、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；

4、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；

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

所研制的锶矿石分析标准方法了填补国内相关种类的国标方法空白，现行有效的原化工部标准方法相比，本标准采用 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HClO}_4$ 分解样品，王水提取，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定锶矿石中钙、镁、钠、钾、磷、钛、铝、铁的量，相对目前使用的碱熔原子吸收、容量法，分光光度法等单元素化学分

析方法方法流程更简单，精度高、检出限低，把大型仪器-电感耦合等离子体原子发射光谱仪引入到锗矿石主成分测定分析中，实现了锗矿石多元素的同时测定，成本低效率高。技术水平比现行原化工部行业标准《HG/T 2958.1、4、7、8、9-1997》系列更高一筹。

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