



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.13—2014
代替 GB/T 14353.13—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 13 部分：镓量、铟量、铊量、 钨量和钼量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 13: Determination of gallium content, indium content, thallium content,
tungsten content and molybdenum content

2014-12-05 发布

2015-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量、铊量、钨量和钼量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铈量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定。

本部分为 GB/T 14353 的第 13 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14353.13—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 乙酸丁酯萃取分离罗丹明 B 光度法测定镓量》。

本部分与 GB/T 14353.13—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了“电感耦合等离子体质谱法同时测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中镓量、铟量、铊量、钨量、钼量”的分析方法；
- 删除了“乙酸丁酯萃取分离罗丹明 B 光度法测定镓量”的分析方法；
- 增加了有关“警告”的内容：在标准名称后，标出了危险的一般性提示；在相关危险试剂(4.2, 4.3 后给出了警告；
- 在“精密度”中，增加了有关精密度的表述(见第 9 章)；
- 增加了第 6 章“试样”、第 10 章“质量保证与控制”和第 11 章“特殊情况”；
- 增加了附录 B“实验室间试验结果数据的统计处理”和参考文献。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：熊英、王龙山、吴赫、胡建平。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.13—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 13 部分：镓量、铟量、铊量、 钨量和钼量测定

警示：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。



1 范围

GB/T 14353 的本部分规定了电感耦合等离子体质谱法同时测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中镓量、铟量、铊量、钨量和钼量。

GB/T 14353 的本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中镓量、铟量、铊量、钨量和钼量的电感耦合等离子体质谱法同时测定。

测定范围：0.13 $\mu\text{g/g}$ ~ 40 $\mu\text{g/g}$ 的镓，0.01 $\mu\text{g/g}$ ~ 100 $\mu\text{g/g}$ 的铟，0.03 $\mu\text{g/g}$ ~ 40 $\mu\text{g/g}$ 的铊，0.08 $\mu\text{g/g}$ ~ 150 $\mu\text{g/g}$ 的钨和 0.18 $\mu\text{g/g}$ ~ 150 $\mu\text{g/g}$ 的钼。

方法检出限：镓 0.042 $\mu\text{g/g}$ ，铟 0.004 $\mu\text{g/g}$ ，铊 0.009 $\mu\text{g/g}$ ，钨 0.026 $\mu\text{g/g}$ ，钼 0.061 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的，凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包含所有的修改单）适用于本文件。

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

3 原理

试料经硝酸—氢氟酸—高氯酸分解，王水溶解盐类，移至 25 mL 的聚乙烯刻度试管中，用水稀释至刻度，摇匀。分取部分溶液，用硝酸(3+97)稀释。利用电感耦合等离子体作为离子源，将试料溶液中的待测元素离子化，产生的样品离子经质量分析器和检测器得到质谱。根据元素离子质荷比的计数，采用校准曲线法定量测定试料溶液中的镓量、铟量、铊量、钨量和钼量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

4.1 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

4.2 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。警告：氢氟酸有毒并有腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。

4.3 高氯酸($\rho = 1.68 \text{ g/mL}$)。警告：易爆品，使用时小心！

4.4 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

4.5 王水(盐酸+硝酸=3+1)。

4.6 硝酸(3+97)。

4.7 镓标准溶液按下列步骤配制：

- a) 镓标准储备液 $[\rho(\text{Ga})=200\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：称取 50.0 mg 金属镓($>99.99\%$)于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(4.4)，几滴过氧化氢，盖上表面皿，在控温电热板上($140\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)加热溶解，蒸干。沿杯壁加入 2 mL 硝酸(4.1)溶解镓盐，蒸干，再重复操作一次。用适量硝酸(4.6)溶解镓盐，移入 250 mL 容量瓶中，用硝酸(4.6)稀释至刻度，摇匀。
- b) 镓标准工作溶液 $[\rho(\text{Ga})=1\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：吸取镓标准储备溶液[4.7 a)]，通过逐级稀释的方法，用硝酸(4.6)稀释至刻度，摇匀，使最终溶液 1 mL 含 1 μg 镓。

4.8 铟标准溶液按下列步骤配制：

- a) 铟标准储备溶液 $[\rho(\text{In})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：称取 0.060 5 g 三氧化二铟(光谱纯)，加入 10 mL 硫酸(1+1)，在低温电热板上加热溶解，移入 500 mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀；
- b) 铟标准工作溶液 $[\rho(\text{In})=1\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：吸取铟标准储备溶液[4.8 a)]，通过逐级稀释的方法，用硝酸(4.6)稀释至刻度，摇匀，使最终溶液 1 mL 含 1 μg 铟。

4.9 铊标准溶液按下列步骤配制：

- a) 铊标准储备溶液 $[\rho(\text{Tl})=200\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：称取 50.0 mg 金属铊($>99.99\%$)于 100 mL 烧杯中，盖上表面皿，沿杯壁加入 10 mL 硝酸(4.1)，置于控温电热板上加热溶解，加 5 滴硫酸(1+1)，蒸干。用水浸取，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- b) 铊标准工作溶液 $[\rho(\text{Tl})=1\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：吸取铊标准储备溶液[4.9 a)]，通过逐级稀释的方法，用硝酸(4.6)稀释至刻度，摇匀。使最终溶液 1 mL 含 1 μg 铊。

4.10 钨标准溶液按下列步骤配制：

- a) 钨标准储备溶液 $[\rho(\text{W})=200\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：称取 0.126 1 g 三氧化钨($>99.99\%$) (预先在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h，置于干燥器中冷却至室温)，置于 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解，用水移入 500 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，立即转入塑料瓶中保存；
- b) 钨标准工作溶液 $[\rho(\text{W})=10\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：吸取 25 mL 钨标准储备溶液[4.10 a)]，置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.11 钼标准溶液按下列步骤配制：

- a) 钼标准储备溶液 $[\rho(\text{Mo})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：称取 0.150 0 g 预先在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h，置于干燥器中冷却至室温的三氧化钼($>99.99\%$)，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解，用 6 mL 硫酸(1+1)中和，冷却后用水移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀；
- b) 钼标准工作溶液 $[\rho(\text{Mo})=10\text{ }\mu\text{g/mL}]$ ：移取 50.00 mL 钼标准储备溶液[4.11 a)]，置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.12 氩气 $[\varphi(\text{Ar})=99.99\%]$ 。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体质谱仪。

5.2 分析天平：三级，感量 0.1 mg。

6 试样

6.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工试样的粒径应小于 $97\text{ }\mu\text{m}$ 。6.2 试样在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2 h~4 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.25 g 试样,精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水润湿,加 8 mL 硝酸(4.1)、10 mL 氢氟酸(4.2)、2 mL 高氯酸(4.3)置于 210 °C ~ 220 °C 控温电热板上加热溶解,并蒸发至高氯酸白烟冒尽,取下冷却。

7.4.2 加入 8 mL 王水(4.5),微热 5 min ~ 10 min 溶解盐类至溶液清亮,冷却,转入 25.0 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中,用水稀释至刻度,摇匀。移取试液 1 mL 于 10 mL 有刻度聚乙烯试管中,用硝酸(4.6)稀释至刻度,摇匀,备用。

7.5 校准溶液系列配制

校准溶液系列的配制如下

- 镓、铟、铊校准溶液系列:分别吸取 0.00 mL、0.20 mL、0.60 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 镓标准溶液[4.7 b)]、铟标准溶液[4.8 b)]和铊标准溶液[4.9 b)]置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(4.6)稀释至刻度,摇匀。得到 $\rho(\text{Ga, In, Tl}) = 0 \text{ ng/mL}, 2 \text{ ng/mL}, 6 \text{ ng/mL}, 10 \text{ ng/mL}, 20 \text{ ng/mL}, 50 \text{ ng/mL}$ 的混合校准系列溶液。
- 钨、钼校准溶液系列:分别吸取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 钨标准溶液[4.10 b)]、钼标准溶液[4.11 b)]置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(4.6)稀释至刻度,摇匀。得 $\rho(\text{W, Mo}) = 0 \text{ ng/mL}, 10 \text{ ng/mL}, 50 \text{ ng/mL}, 100 \text{ ng/mL}, 200 \text{ ng/mL}$ 的混合校准系列溶液。
- 若试样中铜、铅的质量分数分别大于 5%、4% 时,宜在校准溶液系列中加入与试料溶液中铜量、铅量相一致铜、铅标准溶液。

7.6 测量

参考附录 A 中给出的仪器参考工作条件及测量模式,用 10 ng/mL 的 锂、铍、钴、铜、铋、铀标准溶液,选用同位素⁵⁹Co、¹¹³In、²⁰⁹Bi、²³⁸U 作为仪器的最佳化调试后,分别进行镓、铟、铊混合校准溶液系列和钨、钼混合校准溶液系列的测定。测定铜时,应同时测定¹¹⁸Sn,校正锡对铜的干扰,参见附录 A 中 A.3.4。同时进行空白试验溶液和试料溶液的测定。

7.7 内标

7.7.1 本部分采用内标校正方法,选 $[\rho(^{103}\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}]$ 为测定的内标元素。内标元素溶液由内标溶液专用泵管,用三通阀连接,把内标元素和样品溶液合并混合后,一并泵入雾化系统进入等离子矩焰中。

7.7.2 若试样中铜、铅的质量分数分别大于 5%、4% 时,可采用混合内标 [$\rho(^{45}\text{Sc}$ 、 ^{139}La 、 ^{185}Re)=10 ng/mL]校正基体对被测元素的干扰。 ^{45}Sc 做 ^{71}Ga 的内标, ^{139}La 做 ^{95}Mo 、 ^{115}In 的内标, ^{185}Re 做 ^{182}W 的内标。

8 结果的计算

镓量、钢量、铊量、钨量或钼量以质量分数 $w(\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{W}, \text{Mo})$ 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{W}, \text{Mo}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3}}{m \times V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——测定试料溶液中的镓量、钢量、铊量、钨量或钼量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——测定空白试验溶液(7.2)中的镓量、钢量、铊量、钨量或钼量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——测定试料溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示为:0.0×× $\mu\text{g/g}$ 、0.×× $\mu\text{g/g}$ 、×.×× $\mu\text{g/g}$ 、××.× $\mu\text{g/g}$ 、××× $\mu\text{g/g}$ 。



9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 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 1 所列方程式计算。

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 1 所列方程式计算。

从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 B。

表 1 方法精密度 单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
镓	12.5~33.6	$r=0.038\ 4m+0.573\ 1$	$R=0.262m-1.060\ 2$
钢	0.09~71	$r=0.078\ 7m+0.010\ 7$	$R=0.146\ 9m+0.008\ 9$
铊	0.07~5.00	$r=0.099\ 8m+0.014\ 3$	$R=0.145\ 1m+0.088\ 6$
钨	1.85~153	$r=0.096\ 7m+0.260\ 3$	$R=0.148\ 2m+0.362\ 8$
钼	0.67~128	$r=0.120\ 5m+0.124\ 6$	$R=0.242\ 9m+0.133\ 5$
注:精密度数据由 8 个实验室对 5 个或 6 个水平的试样进行试验确定。			

10 质量保证和控制

- 10.1 每次分析测试,应同时采用空白试验、重复分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。
- 10.2 每分析批,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的重复样品分析)和 1 个至 2 个同矿种标准物质验证试验。
- 10.3 重复性分析,两次测定结果的绝对差应小于表 1 给出的重复性限 r ;再现性分析,不同实验室测

定结果的绝对差应小于表 1 给出的再现性限 R 。否则应查找原因,纠正错误后,重新进行校核。

11 特殊情况

当矿石中铜、铅的质量分数分别大于 5%、4%时,对镓量、铟量、铊量、铋量和钨量的测定存在不同的干扰,主量元素的干扰和消除情况参见附录 A。



附 录 A
(资料性附录)

仪器的参考工作条件及共存离子的干扰消除

A.1 仪器参考工作条件

仪器参考工作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 电感耦合等离子体质谱分析仪参考工作条件

功率 W	冷却气(Ar)流速 L/min	辅助气(Ar)流速 L/min	采样深度 step	ϕ 采样锥 (Ni) mm	ϕ 截取锥 (Ni) mm
1 400	15	0.86	148	1.2	1.0
进样泵速 r/min	进样冲洗时间 s	分辨率 u	单个元素积分时间 s	扫描方式	
29	30	0.6~0.8	0.5	主跳峰	

表 A.2 测量中选用的同位素及测量模式

测量元素	选用的 m/z	干扰及校正	测量模式
Ga	71		脉冲
In	115	$-0.003 \times {}^{118}\text{Sn}$	脉冲
Tl	203		脉冲
W	95		脉冲
Mo	182		脉冲

A.2 主量元素的干扰

在 ICP-MS 分析过程中,由于试料经过一定稀释后才进入测量体系,当测定溶液中的溶解性总固体小于 500 mg/L 时,可以利用内标元素的补偿作用实现无基体干扰测定。未发现造岩、脉石成分 Ca、Mg、Al、K、Na、Fe 对测定 Ga、In、Tl、W、Mo 的干扰。

溶液中共存 200 mg/L 以下的锌(相对于样品的质量分数 20%),50 mg/L 以下的铜(相对于样品的质量分数 5%)和 20 mg/L 以下的铅(相对于样品的质量分数 2%)对镓、铟、铊、钨、钼的测量没有干扰。溶液中共存大于 50 mg/L 的铜对镓、铟、铊、钨、钼的测量都有不同程度的负干扰。共存大于 40 mg/L 的铅对铊的测定有正干扰。 ${}^{204}\text{Pb}$ 、 ${}^{206}\text{Pb}$ 的强峰脱尾分别会干扰 ${}^{203}\text{Tl}$ 和 ${}^{205}\text{Tl}$ 同位素。从而产生增强信号效应,但由于 ${}^{206}\text{Pb}$ 的相对丰度远远高于 ${}^{204}\text{Pb}$ (他们的相对丰度分别为 23.60%和 1.48%)因此 ${}^{205}\text{Tl}$ 受到高浓度铅的影响大于 ${}^{203}\text{Tl}$ (共存大于 20 mg/L 的铅对 ${}^{205}\text{Tl}$ 测定有干扰),铊测定时同位素宜选择 ${}^{203}\text{Tl}$ 。共存大于 100 mg/L 的铅对钨的测定有正干扰,对钼的测定有负干扰。

A.3 主量元素干扰的消除

A.3.1 铅对铟测定结果干扰的校正(校正系数法)

根据干扰试验结果,随着铅含量的增加,铅量对铟测定结果的正干扰,有一定的正向关系,将铟量测定结果的增加系数与铅的质量分数建立数学模型,校正系数 Y 与铅的质量分数 X 的关系为 $Y=5.547\ 5X+1.047\ 6$,可通过校正系数对铟量的测定结果进行校正。

A.3.2 通过将基体加入校准溶液的方法进行校正

在校准溶液中加入与干扰元素(Cu、Pb)相同浓度的溶液,可以消除铜、铅对测定元素的干扰。

A.3.3 混合内标法对基体干扰的校正

采用 Sc、Re、La 混合内标,分别测定相当于试料中质量分数分别为 5%、10%、20% 的铜、铅和锌溶液中 Ga、In、Tl、W、Mo 的浓度,除 Tl 外,其余元素的测定结果与加入量吻合。采用混合内标可以消除高含量铜和锌对测定结果的干扰,以及铅对钨钼测定结果的干扰,但不能消除铅对铟测定结果的干扰。

^{45}Sc 校正铜对 ^{71}Ga 的干扰, ^{139}La 校正铜、铅对 ^{95}Mo 、 ^{115}In 的干扰, ^{185}Re 校正铜、铅对 ^{182}W 的干扰。

A.3.4 ^{115}Sn 对 ^{115}In 的干扰校正

用于测定所选择的 In 的同位素是 ^{115}In (丰度 95.7%),而 ^{115}Sn 对 ^{115}In 重叠,会产生 Sn 对 In 的干扰。可选择不受质谱干扰的 ^{118}Sn (丰度 24.4%)来定量测定进入样品溶液中 Sn 的浓度后进行数学校正,可得到 In 的准确结果。

校正公式:

$$C_{\text{In}} = C_{\text{In表观}} - K_{\text{Sn-In}} \times C_{\text{Sn}}$$

式中:

- $C_{\text{In表观}}$ ——测定溶液中 In 的直接测定结果;
- C_{Sn} ——测定溶液中 Sn 的直接测定结果;
- $K_{\text{Sn-In}}$ —— ^{115}Sn 对 ^{115}In 的干扰校正系数,试验结果为 0.003。

附 录 B
(资料性附录)

实验室间试验结果数据的统计处理

B.1 方法重复性限、再现性限

根据 GB/T 6379.2—2004 确定了测量方法的重复性限与再现性限,统计分析结果见表 B.1~表 B.5。

表 B.1 镓量测定重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07233	GBW07163	GBW07287
参加实验室数	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数	8	7	8	8	7
平均值/($\mu\text{g/g}$)	12.50	16.65	22.14	25.39	33.59
标准值/($\mu\text{g/g}$)	11.7	16.7	22.6	26	34.6
重复性标准差(S_r)	0.511	0.323	0.977	0.612	0.621
重复性变异系数	4.37 %	1.93 %	4.32 %	2.35 %	1.79 %
重复性限(r)($2.8\times S_r$)	1.431	0.904	2.736	1.713	1.738
再现性标准差(S_R)	0.998	0.945	1.682	2.053	3.239
再现性变异系数	8.53%	5.66%	7.44%	7.89%	9.36%
再现性限(R)($2.8\times S_R$)	2.795	2.647	4.710	5.747	9.068

表 B.2 铟量测定重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07233	GBW07164	GBW07163	GBW07287
参加实验室数	8	8	8	8	8	8
可接受结果数	6	6	8	8	8	8
平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.089	0.121	1.56	3.20	10.6	70.9
标准值/($\mu\text{g/g}$)	0.09	0.12	1.4	3.3	10	68
重复性标准差(S_r)	0.006 7	0.006 7	0.052 8	0.166	0.349	1.521
重复性变异系数	7.44 %	5.58 %	3.8 %	5.0 %	3.5 %	2.24 %
重复性限(r)($2.8\times S_r$)	0.018 8	0.018 8	0.148	0.466	0.978	4.258
再现性标准差(S_R)	0.011 6	0.007 7	0.130	0.166	0.563	3.321
再现性变异系数	12.89%	6.42%	9.31%	5.04%	5.63%	4.88%
再现性限(R)($2.8\times S_R$)	0.032 5	0.021 6	0.365	0.466	1.576	9.298

表 B.3 铊量测定重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07233	GBW07287	GBW07235	GBW07236	GBW07240
参加实验室数	8	8	8	8	8
可接受的结果数	6	8	8	7	7
平均值/(μg/g)	0.068	0.338	0.463	1.10	5.03
标准值/(μg/g)	0.06	0.33	0.43	1.0	5.0
重复性标准差(S_r)	0.006 6	0.039 5	0.029 6	0.045 1	0.149 3
重复性变异系数	11.00%	11.97%	6.88%	4.51%	2.99%
重复性限(r)($2.8\times S_r$)	0.018 5	0.111	0.082 9	0.126	0.418
再现性标准差(S_R)	0.040 4	0.046 9	0.052 6	0.079 1	0.348
再现性变异系数	67.33%	14.21%	12.23%	7.91%	6.96%
再现性限(R)($2.8\times S_R$)	0.113	0.131	0.147	0.222	0.975

表 B.4 钨量测定重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07287	GBW07233	GBW07235	GBW07163	GBW07236	GBW07240
参加实验室数	8	8	8	8	8	8
可接受结果数	8	8	8	8	8	8
平均值/(μg/g)	1.85	4.28	17.5	25.6	31.7	152.7
标准值/(μg/g)	1.9	4.1	17.6	25	30.6	150
重复性标准差(S_r)	0.162	0.238	0.564	1.084	3.276	5.145
重复性变异系数	8.53%	5.80%	3.20%	4.34%	10.71%	3.43%
重复性限(r)($2.8\times S_r$)	0.454	0.666	1.579	3.037	9.173	14.40
再现性标准差(S_R)	0.223	0.368	0.994	1.402	3.276	7.390
再现性变异系数	11.72%	8.96%	5.65%	5.61%	10.71%	4.93%
再现性限(R)($2.8\times S_R$)	0.623	1.029	2.784	3.926	9.173	20.69

表 B.5 钼量测定重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07287	GBW07235	GBW(E)070027	GBW07163	GBW07164
参加实验室数	8	8	8	8	8
可接受的结果数	8	7	8	8	8
平均值/(μg/g)	0.68	1.72	7.72	22.2	127.6
标准值/(μg/g)	0.66	1.6	7.8	24	137
重复性标准差(S_r)	0.071 1	0.139	0.315	1.044	6.301
重复性变异系数	10.77 %	8.70 %	4.03 %	4.35 %	4.60 %
重复性限(r)($2.8\times S_r$)	0.199	0.390	0.881	2.923	17.64
再现性标准差(S_R)	0.109	0.198	0.591	2.549	11.80
再现性变异系数	16.53 %	12.38 %	7.57 %	10.62 %	8.61 %
再现性限(R)($2.8\times S_R$)	0.306	0.554	1.654	7.137	33.05

B.2 方法正确度评估

根据 GB/T 6379.4—2006 确定标准测量方法正确度的基本方法,对方法正确度进行了统计评估,置信区间 $(\delta-AS_R \leq \delta \leq \delta+AS_R)$ 包含 0,测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著,统计分析结果见表 B.6~表 B.10。

表 B.6 镱量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07233	GBW07163	GBW07287
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	8	7	8	8	7
重复性标准差(S_r)	0.511 1	0.322 9	0.977 0	0.611 7	0.620 7
再现性标准差(S_R)	0.998 3	0.945 3	1.682 2	2.052 6	3.238 6
$\gamma = S_R/S_r$	1.953 1	2.927 2	1.721 8	3.355 6	5.217 9
A^a	0.629 5	0.711 4	0.610 1	0.672 1	0.731 7
测试结果总平均值/ $(\mu\text{g/g})$	12.5	16.65	22.14	25.39	33.59
标准物质认定值/ $(\mu\text{g/g})$	11.7	16.7	22.6	26	34.6
测量方法的偏倚(δ)	0.8	-0.05	-0.46	-0.61	-1.01
$\delta-AS_R$	0.171 6	-0.722 5	-1.486 3	-1.989 6	-3.379 6
$\delta+AS_R$	1.428 4	0.622 5	0.566 3	0.769 6	1.359 6
RE%	6.84	-0.30	-2.04	-2.35	-2.92
$a A=1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$ 。					

表 B.7 钪量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07233	GBW07164	GBW07163	GBW(E)070027
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	6	6	8	8	8	8
重复性标准差(S_r)	0.006 7	0.006 7	0.052 8	0.166 3	0.349 4	1.520 9
再现性标准差(S_R)	0.011 6	0.007 7	0.130 4	0.166 3	0.563 0	3.320 8
$\gamma = S_R/S_r$	1.741 6	1.154 7	2.468 9	1.000 0	1.611 4	2.183 4
A^a	0.706 8	0.565 8	0.654 0	0.400 1	0.597 4	0.642 7
测试结果总平均值/ $(\mu\text{g/g})$	0.089	0.121	1.56	3.20	10.6	70.9
标准物质认定值/ $(\mu\text{g/g})$	0.09	0.12	1.4	3.3	10	68
测量方法的偏倚(δ)	-0.001	0.001	0.165	-0.103	0.55	2.94
$\delta-AS_R$	-0.010 4	-0.003 3	0.079 8	-0.169 5	0.213 6	0.805 8
$\delta+AS_R$	0.006 0	0.005 5	0.250 2	-0.036 5	0.886 4	5.074 2
RE%	-2.44	0.92	11.78	-3.12	5.50	4.32
$a A=1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$ 。						

表 B.8 铊量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07233	GBW07287	GBW07235	GBW07236	GBW07240
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	6	8	8	7	7
重复性标准差(S_r)	0.006 6	0.039 5	0.029 6	0.045 1	0.149 3
再现性标准差(S_R)	0.040 4	0.046 9	0.052 6	0.079 1	0.348 1
$\gamma = S_R/S_r$	6.137 8	1.186 7	1.779 4	1.752 1	2.332 3
A^a	0.793 1	0.502 9	0.615 7	0.655 5	0.693 9
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.068	0.338	0.463	1.10	5.03
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	0.06	0.33	0.43	1.0	5.0
测量方法的偏倚(δ)	0.008	0.008	0.033 3	0.099	0.034 8
$\delta - AS_R$	-0.023 7	-0.015 3	0.000 9	0.047 2	-0.206 8
$\delta + AS_R$	0.040 3	0.031 9	0.065 7	0.150 8	0.276 4
RE%	13.83	2.52	7.74	9.90	0.696
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。					

表 B.9 钨量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07287	GBW07233	GBW07235	GBW07163	GBW07236	GBW07240
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	8	8	8	8	8	8
重复性标准差(S_r)	0.162 0	0.237 8	0.564 0	1.084 5	3.276 2	5.144 7
再现性标准差(S_R)	0.222 6	0.367 6	0.994 2	1.402 2	3.276 2	7.389 5
$\gamma = S_R/S_r$	1.374 4	1.545 5	1.762 8	1.293 0	1.000 0	1.436 3
A^a	0.557 4	0.588 4	0.614 1	0.537 3	0.400 1	0.570 1
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	1.85	4.28	17.51	25.6	31.7	152.7
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	1.9	4.1	17.6	25	30.6	150
测量方法的偏倚(δ)	-0.049	0.183	-0.086	0.618	1.059	2.755
$\delta - AS_R$	-0.173 1	-0.033 3	-0.696 6	-0.135 5	-0.251 8	-1.457 8
$\delta + AS_R$	0.075 1	0.399 3	0.524 6	1.371 5	2.369 8	6.967 8
RE%	-2.58	4.46	-0.49	2.47	3.46	1.84
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。						

表 B.10 钼量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07287	GBW07235	GBW(E)070027	GBW07163	GBW07164
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	8	7	8	8	8
重复性标准差(S_r)	0.071 1	0.139 2	0.314 7	1.043 8	6.301 0
再现性标准差(S_R)	0.109 1	0.198 0	0.590 8	2.549 0	11.802 4
$\gamma = S_R/S_r$	1.535 7	1.422 3	1.877 2	2.441 9	1.873 1
A^a	0.586 9	0.606 6	0.624 0	0.653 1	0.623 7
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.68	1.72	7.72	22.2	127.6
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	0.66	1.6	7.8	24	137
测量方法的偏倚(δ)	0.015	0.121 4	−0.08	−1.8	−9.396
$\delta - AS_R$	−0.049 0	0.001 3	−0.448 6	−3.464 7	−16.756 8
$\delta + AS_R$	0.079 0	0.241 5	0.288 6	−0.135 3	−2.035 2
RE%	2.27	7.59	−1.02	−7.50	−6.86
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。					

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] GB/T 6379.4—2006 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法
-