



中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.31—2019

硅酸盐岩石化学分析方法 第 31 部分：二氧化硅等 12 个 成分量测定 偏硼酸锂熔融- 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of silicate rocks—Part 31: Determination of 12 components including silicon dioxide etc. —Lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 2

4 试验条件 2

5 试剂或材料 2

6 仪器设备 2

7 样品 3

8 试验步骤 3

 8.1 样品分解 3

 8.2 空白试验 3

 8.3 验证试验 3

 8.4 平行试验 3

 8.5 测定 3

9 试验数据处理 4

10 精密度 4

11 正确度 5

12 质量保证和控制 5

附录 A (资料性附录) 石墨坩埚 6

附录 B (资料性附录) 仪器参考工作条件 7

附录 C (资料性附录) 实验室间准确度协作试验数据统计结果 9

参考文献 16

前 言

GB/T 14506《硅酸盐岩石化学分析方法》由以下 34 部分组成：

- 第 1 部分：吸附水量测定；
- 第 2 部分：化合水量测定；
- 第 3 部分：二氧化硅量测定；
- 第 4 部分：三氧化二铝量测定；
- 第 5 部分：总铁量测定；
- 第 6 部分：氧化钙量测定；
- 第 7 部分：氧化镁量测定；
- 第 8 部分：二氧化钛量测定；
- 第 9 部分：五氧化二磷量测定；
- 第 10 部分：氧化锰量测定；
- 第 11 部分：氧化钾和氧化钠量测定；
- 第 12 部分：氟量测定；
- 第 13 部分：硫量测定；
- 第 14 部分：氧化亚铁量测定；
- 第 15 部分：锂量测定；
- 第 16 部分：铷量测定；
- 第 17 部分：铯量测定；
- 第 18 部分：铜量测定；
- 第 19 部分：铅量测定；
- 第 20 部分：锌量测定；
- 第 21 部分：镍和钴量测定；
- 第 22 部分：钒量测定；
- 第 23 部分：铬量测定；
- 第 24 部分：镉量测定；
- 第 25 部分：钼和钨量测定；
- 第 26 部分：钽量测定；
- 第 27 部分：镍量测定；
- 第 28 部分：16 个主次成分量测定；
- 第 29 部分：稀土等 22 个元素量测定；
- 第 30 部分：44 个元素量测定；
- 第 31 部分：二氧化硅等 12 个成分量测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 32 部分：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；
- 第 33 部分：砷、锑、铋、汞量测定 氢化物发生-原子荧光光谱法；
- 第 34 部分：烧失量的测定 重量法。

本部分为 GB/T 14506 的第 31 部分。

GB/T 14506.31—2019

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

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:国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人:孙德忠、王苏明、王亚平、许春雪、安子怡、陈宗定。



硅酸盐岩石化学分析方法
第 31 部分：二氧化硅等 12 个
分量测定 偏硼酸锂熔融-
电感耦合等离子体原子发射光谱法

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 14506 的本部分规定了偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅酸盐岩石中二氧化硅、三氧化二铝、全铁(以三氧化二铁计)、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、锶和钡量。

本部分适用于硅酸盐岩石中二氧化硅、三氧化二铝、全铁(以三氧化二铁计)、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、锶和钡量的偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，也适用于土壤、沉积物样品中上述分量的测定。

方法检出限和测定范围见表 1。

表 1 方法检出限和测定范围 %

成分	方法检出限	测定范围	成分	方法检出限	测定范围
SiO ₂	0.03	0.1~80	Na ₂ O	0.005	0.02~12
Al ₂ O ₃	0.01	0.03~40	TiO ₂	0.001	0.003~12
Fe ₂ O ₃	0.01	0.04~30	MnO	0.000 5	0.002~6
CaO	0.005	0.02~30	P ₂ O ₅	0.001	0.003~6
MgO	0.005	0.02~30	Sr ^a	5	20~2 000
K ₂ O	0.005	0.02~12	Ba ^a	5	20~2 000
^a 该成分的含量范围单位为微克每克(μg/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(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分:吸附水量测定
JJG 768 发射光谱仪检定规程

3 原理

样品经无水偏硼酸锂熔剂熔融分解,用王水溶液通过超声波振荡溶解熔盐。准确加入内标元素镉,以消除仪器波动和基体效应的影响。样品溶液经雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中,待测元素和内标元素的原子被激发发出特征光谱,在一定浓度范围内,样品溶液中待测元素的浓度与其特征谱线的强度成正比,通过测量特征谱线的信号强度来计算样品中的待测成分的量。

4 试验条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合 JJG 768 的相关要求。

5 试剂或材料

本部分除非另有说明,在分析中均使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水,GB/T 6682,二级。

5.2 王水:取3份盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)与1份硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)混合,现用现配。

5.3 王水溶液(5+95)。

5.4 硝酸溶液(1+1)。

5.5 无水偏硼酸锂:取含水偏硼酸锂($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),在铂金皿中于约 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 脱水 $7\text{ min}\sim 10\text{ min}$,待水分烤干后,磨碎后装瓶备用。也可使用市售无水偏硼酸锂。

5.6 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd})=5.000\text{ mg/mL}$]:准确称取 0.5710 g 高纯氧化镉(CdO),置于烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(5.4),加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。也可使用市售有证镉标准溶液。

5.7 镉内标溶液[$\rho(\text{Cd})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]:分取镉标准储备溶液(5.6) 20.00 mL ,移入 1000 mL 容量瓶中,用王水溶液(5.3)稀释至刻度,摇匀备用。

5.8 校准标准溶液制备:至少选择5个国家一级标准物质,尽可能与待测样品基体相近、成分特性量值在本方法的测定范围且基本涵盖待测样品预期量值、并且有一定梯度分布,将此标准物质与样品同时进行化学处理,制备成标准物质溶液作为校准用标准溶液。

5.9 校准空白溶液:称取 0.2 g (精确至 1 mg) 无水偏硼酸锂(5.5),溶解于 50 mL 容量瓶中,准确加入镉内标溶液(5.7) 5.00 mL ,用王水溶液(5.3)稀释至刻度,摇匀备用。

5.10 氩气: $\varphi(\text{Ar})\geq 99.996\%$ 。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

6.2 分析天平,感量 0.1 mg 。

6.3 马弗炉,最高温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,控温精度 $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.4 超声波清洗器,温度为室温。

6.5 石墨坩埚,用光谱纯石墨棒加工制成,具体尺寸参见附录A。也可使用市售类似产品。

6.6 试验所用仪器设备经过检定或校准合格,并在有效期内。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工样品的粒径应小于 $74\ \mu\text{m}$ 。

7.2 样品应在 $105\ ^\circ\text{C}$ 预干燥 $2\ \text{h}\sim 4\ \text{h}$,置于干燥器中,冷却至室温。

7.3 对易吸水的岩石,应取常温干燥样品,在称样的同时,按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定,以干态报出计算结果。

7.4 称取 $0.1\ \text{g}$ 样品,精确至 $0.1\ \text{mg}$,此为试验用样品。

8 试验步骤

8.1 样品分解

8.1.1 称取 $0.4\ \text{g}$ (精确至 $1\ \text{mg}$)无水偏硼酸锂(5.5)于石墨坩埚(6.5)中,加入试验用样品(7.4),用铂金丝充分搅拌混匀。将石墨坩埚放在瓷坩埚中,置于已升温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 马弗炉(6.3)中,熔融 $15\ \text{min}$ 。

8.1.2 在 $100\ \text{mL}$ 烧杯中加入约 $30\ \text{mL}$ 王水溶液(5.3)。在超声波清洗器(6.4)中加入去离子水,水量以放入烧杯后,烧杯中溶液的液面比烧杯外面的水平面低,并且不使烧杯浮起为宜。

8.1.3 从马弗炉中取出瓷坩埚,将石墨坩埚中的熔融体趁热立即倒入已加入王水溶液(5.3)的烧杯中。迅速将烧杯放入已加入适量去离子水的超声波清洗器中,超声振荡溶解熔盐,每隔几分钟轻轻摇动烧杯至熔盐溶解完全,溶解过程约 $15\ \text{min}$ 。

8.1.4 将烧杯中的溶液转移至 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,用王水溶液(5.3)稀释至刻度,摇匀,此为样品溶液。

8.1.5 分取 $5.00\ \text{mL}$ 制备好的样品溶液(8.1.4),准确加入镉内标溶液(5.7) $1.00\ \text{mL}$,用王水溶液(5.3)准确定容至 $10\ \text{mL}$,摇匀,此为样品测定溶液。

8.2 空白试验

随同样品进行双份空白试验,空白试验应与样品试验同时进行,采用相同的试验步骤,所用试剂应取自同一瓶试剂,加入同等的量。

8.3 验证试验

随同样品进行验证试验,验证试验与样品试验同时进行,采用相同的试验步骤,用和样品基体相似、含量相近的国家标准物质作为验证试验用样品,并要避免使用与校准标准溶液相同的标准物质。

8.4 平行试验

随同样品进行平行试验,平行试验与样品试验同时进行,采用相同的试验步骤。

8.5 测定

8.5.1 启动仪器并调节至最佳工作状态(参见表 B.1),仪器启动后至少稳定 $30\ \text{min}$ 。

8.5.2 建立分析方法,选择元素和波长(参见表 B.2),编制样品分析表。

8.5.3 校准曲线绘制:以校准空白溶液(5.9)为零点,以至少 5 个标准物质制备的校准标准溶液(5.8)建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少 3 次,取平均值。

8.5.4 测定每批样品测定溶液(8.1.5)时,同时测定空白试验(8.2)、验证试验(8.3)和平行试验(8.4)溶液。

8.5.5 每次测定间隔用王水溶液(5.3)清洗系统。

9 试验数据处理

样品中待测成分 i 的含量以质量分数 w_i 计,数值以百分数(%)表示时,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_{i0})V_0V}{mV_1 \times 10\,000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)为单位表示时,按式(2)计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_{i0})V_0V}{mV_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(1)和式(2)中:

ρ_i ——样品测定溶液中待测成分质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_{i0} ——空白试验溶液(8.2)中待测成分质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_0 ——样品溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取样品溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——样品测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试验用样品的质量的数值,单位为克(g)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: $\times\times.\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\%$ 、 $0.\times\times\times\%$ 、 $\times\times\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $\times\times.\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $\times.\times\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $0.\times\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $0.0\times\times\ \mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法,得到偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅酸盐岩石中二氧化硅等 12 个成分量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 2 和参见附录 C 相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果,在表 2 给出的水平范围内,其绝对差值超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 2 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果,在表 2 给出的水平范围内,其绝对差值超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 2 所列方程式计算。

表 2 方法精密度

%

成分	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
SiO_2	35.63~72.72	$r=0.011\ m$	$R=0.076\ m^{0.601\ 1}$
Al_2O_3	7.81~17.73	$r=0.028\ 3\ m$	$R=0.049\ 5\ m$
TFe_2O_3	2.35~24.48	$r=0.048\ 9\ m^{0.8}$	$R=0.133\ 5\ m^{0.568\ 0}$
CaO	0.61~9.91	$r=0.042\ 1\ m^{0.844\ 1}$	$R=0.103\ m^{0.699\ 2}$
MgO	0.16~7.81	$r=0.004\ 81+0.031\ 7\ m$	$R=0.002\ 83+0.071\ 3\ m$
K_2O	0.16~7.41	$r=0.061\ 4\ m^{0.628\ 3}$	$R=0.135\ m^{0.451\ 2}$
Na_2O	1.42~7.17	$r=0.058\ 5+0.026\ 9\ m$	$r=0.007\ 9+0.076\ 1\ m$
TiO_2	0.29~7.72	$r=0.005\ 94+0.036\ 2\ m$	$R=0.076\ 9\ m^{0.808\ 7}$
MnO	0.07~0.19	$r=0.055\ 4\ m$	$R=0.006\ 5+0.078\ 9\ m$

表 2 (续) %

成分	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
P_2O_5	0.019~0.936	$r=0.030\ 5\ m^{0.456\ 1}$	$R=0.013\ 0+0.090\ 8\ m$
Ba ^b	80.2~1\ 949	$r=0.122\ m^{0.517\ 9}$	$R=0.734\ m^{0.733\ 5}$
Sr ^b	41.9~1\ 231	$r=1.88+0.042\ 4\ m$	$R=5.28+0.116\ m$
注：精密度数据是依据 GB/T 6379.2,由 9 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值后计算得到。			
^a 测定结果的平均值。 ^b 该成分的含量单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。			

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法,得到偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅酸盐岩石中二氧化硅等 12 个成分量的方法正确度数据参见附录 C 相关部分。

12 质量保证和控制

- 12.1 每批样品分析,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的平行试验分析(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的平行试验分析)和 1 个~2 个同岩性标准物质验证试验。
- 12.2 样品和用于制备校准标准溶液的标准物质的称样量尽量相近。
- 12.3 马弗炉升温至 1 000 ℃时再放入已称好样品和熔剂的石墨坩埚,以减少石墨坩埚的损耗。
- 12.4 如石墨坩埚中的熔融体不能全部倒出,发生沾坩底的现象,可以适当减少样品量或增加偏硼酸锂熔剂量以增加熔剂和样品的重量比。
- 12.5 在相同体积的校准空白、校准标准溶液和样品溶液中准确加入相同量的镧内标溶液(5.7)。
- 12.6 分析者应能熟练操作电感耦合等离子体原子发射光谱仪,了解基体和背景干扰,并能进行正确校正。
- 12.7 校准曲线一次拟合的相关系数 $r\geq 0.999$ 。
- 12.8 分析者应监控整个样品分析过程中的内标信号强度以及各分析元素与内标信号强度比。内标信号的绝对值应保持在校准空白最初信号强度的 80%~120%。如果超出此范围,应分析并查明原因。
- 12.9 重复性条件下,两次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的重复性限 r ;再现性条件下,不同实验室的单次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的再现性限 R 。否则应查找原因,纠正错误后,重新进行试验分析。
- 12.10 本部分适用于硅酸盐岩石类样品中 12 项主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 、Sr、Ba 的测定,另取样品测定烧失量,可得样品全分析结果,主量成分质量分数加和可以达到 99.3%~100.7%。

附 录 A
(资料性附录)
石墨坩埚

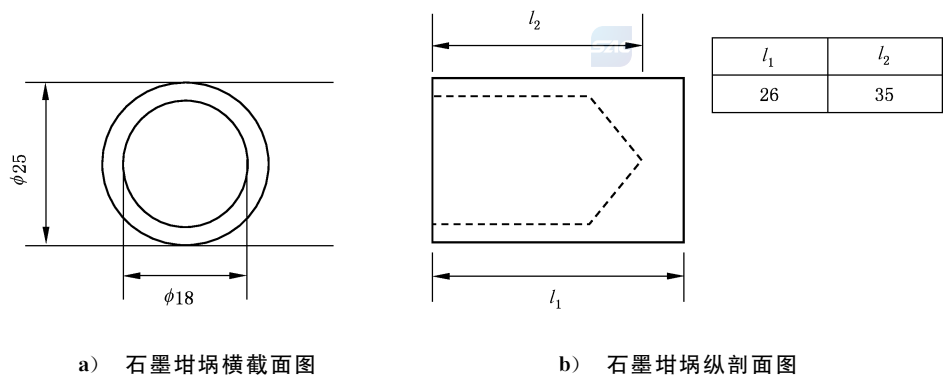
A.1 石墨坩埚的制作

石墨坩埚由低密度高纯石墨棒车制而成。

A.2 石墨坩埚的尺寸

根据本方法要求设计的坩埚,具体尺寸见图 A.1:

单位为毫米



石墨坩埚尺寸:内径 18 mm,外径 25 mm,壁厚 3.5 mm,内部深 26 mm,外部高 35 mm。

图 A.1 石墨坩埚尺寸图

A.3 石墨坩埚清洁

取用过的石墨坩埚一个,把与石墨坩埚内径一致的麻花钢钻头放入坩埚内,稍微用力旋转钻头,把坩埚内壁的附着物和石墨粉刮掉并倒出,使内壁干净光洁。

附 录 B
(资料性附录)
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例,仪器参考工作条件见表 B.1。各元素测定选用波长、强度、扣背景位置见表 B.2。

表 B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
ICP 功率/W	1 150	雾化器类型	玻璃同心雾化器
冷却气流量/(L/min)	15.0	短波曝光时间/s	20
辅助气流量/(L/min)	0.5	长波曝光时间/s	10
雾化气压力/kPa	193		

表 B.2 分析谱线波长、级次、强度、扣背景位置

元素	波长/nm	级次	谱线强度	扣背景位置	
				左	右
Si	212.412	158	300	1	14
Si	251.612	134	600	1	14
Al	396.152	85	350	3	14
Ca	183.801	182	120	1	14
Ca	317.933	105	300	1	14
Mg	285.213	117	6 000	1	14
Mg	383.826	87	180	1	14
K	766.490	44	90	1	14
Na	589.592	57	500	1	14
Ti	334.941	100	5 000	1	14
Mn	260.569	129	7 000	1	14
Mn	344.199	97	150	1	14
P	213.618	157	90	4	×
Fe	217.809	154	35	1	14
Fe	240.488	140	600	1	14
Fe	259.940	129	2 000	1	14
Fe	263.105	128	100	1	14
Sr	407.771	82	30 000	1	14
Ba	233.527	144	1 800	1	14

表 B.2 (续)

元素	波长/nm	级次	谱线强度	扣背景位置	
				左	右
Ba	455,403	74	15 000	1	14
Ba	493,409	68	9 000	1	14
Cd	228,802	147	2 000	1	14
注：“×”代表不扣除背景。					



附录 C

(资料性附录)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

根据 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 确定了测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚,统计结果见表 C.1~表 C.12。

表 C.1 硅酸盐岩石样品中二氧化硅量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	8	8	8
总平均值(\bar{y})/%	44.74	54.40	59.66	35.63	72.72	65.98
标准值(μ)/%	44.64	54.48	59.68	35.69	72.78	65.90
重复性标准差(S_r)/%	0.19	0.26	0.24	0.20	0.26	0.15
重复性变异系数/%	0.42	0.48	0.39	0.57	0.36	0.23
重复性限(r)/%	0.53	0.73	0.67	0.58	0.74	0.44
再现性标准差(S_R)/%	0.20	0.23	0.33	0.29	0.36	0.40
再现性变异系数/%	0.45	0.43	0.56	0.82	0.49	0.61
再现性限(R)/%	0.57	0.66	0.94	0.83	1.02	1.13
测量方法偏倚(δ)/%	0.10	-0.08	-0.02	-0.06	-0.06	0.08
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.05	-0.25	-0.25	-0.26	-0.31	-0.19
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.24	0.10	0.22	0.15	0.19	0.34
相对误差(RE)/%	0.21	-0.14	-0.03	-0.16	-0.09	0.11
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.2 硅酸盐岩石样品中三氧化二铝量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	9	9	8
总平均值(\bar{y})/%	13.96	17.73	16.68	14.28	13.10	7.81
标准值(μ)/%	13.83	17.72	16.56	14.14	12.96	7.86
重复性标准差(S_r)/%	0.10	0.20	0.22	0.13	0.13	0.07
重复性变异系数/%	0.72	1.15	1.35	0.88	0.98	0.95
重复性限(r)/%	0.29	0.57	0.63	0.36	0.36	0.21

表 C.2 (续)

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
再现性标准差(S_R)/%	0.24	0.23	0.27	0.23	0.19	0.22
再现性变异系数/%	1.71	1.29	1.64	1.58	1.48	2.78
再现性限(R)/%	0.67	0.65	0.77	0.64	0.55	0.61
测量方法偏倚(δ)/%	0.13	0.01	0.12	0.15	0.14	-0.05
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.026	-0.152	-0.078	-0.008	0.006	-0.190
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.292	0.176	0.308	0.298	0.272	0.098
相对误差(RE)/%	0.96	0.07	0.69	1.03	1.07	-0.59
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.3 硅酸盐岩石样品中氧化钙量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	8	9	8	8	8
总平均值(\bar{y})/%	8.87	1.41	4.83	9.91	0.612	9.67
标准值(μ)/%	8.81	1.39	4.72	9.86	0.59	9.66
重复性标准差(S_r)/%	0.078	0.028	0.067	0.086	0.007	0.116
重复性变异系数/%	0.88	1.99	1.38	0.87	1.22	1.20
重复性限(r)/%	0.22	0.08	0.19	0.24	0.021	0.33
再现性标准差(S_R)/%	0.088	0.043	0.169	0.176	0.025	0.252
再现性变异系数/%	0.99	3.06	3.49	1.77	4.05	2.60
再现性限(R)/%	0.25	0.12	0.48	0.50	0.070	0.71
测量方法偏倚(δ)/%	0.062	0.018	0.112	0.053	0.021	0.014
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.001	-0.012	-0.001	-0.065	0.005	-0.155
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.125	0.047	0.224	0.171	0.038	0.183
相对误差(RE)/%	0.70	1.29	2.37	0.54	3.56	0.14
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.4 硅酸盐岩石样品中氧化镁量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	9	9	9	8	7

表 C.4 (续)

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
总平均值(\bar{y})/%	7.81	0.659	2.87	5.31	0.156	0.917
标准值(μ)/%	7.77	0.65	2.81	5.25	0.16	0.93
重复性标准差(S_r)/%	0.083	0.012	0.044	0.048	0.003	0.009
重复性变异系数/%	1.07	1.80	1.52	0.90	2.06	0.97
重复性限(r)/%	0.24	0.034	0.12	0.14	0.009	0.025
再现性标准差(S_R)/%	0.156	0.018	0.101	0.160	0.005	0.014
再现性变异系数/%	1.99	2.77	3.53	3.00	3.35	1.47
再现性限(R)/%	0.44	0.052	0.29	0.45	0.015	0.038
测量方法偏倚(δ)/%	0.037	0.009	0.062	0.060	-0.004	-0.013
$(\delta - AS_R^a)/\%$	-0.068	-0.004	-0.005	-0.045	-0.008	-0.022
$(\delta + AS_R^a)/\%$	0.142	0.021	0.130	0.166	0.000	-0.004
相对误差(RE)/%	0.48	1.38	2.21	1.14	-2.50	-1.40
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.5 硅酸盐岩石样品中氧化钾量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	8	9	9
总平均值(\bar{y})/%	2.33	7.41	3.54	0.159	5.49	1.93
标准值(μ)/%	2.32	7.48	3.50	0.15	5.43	1.92
重复性标准差(S_r)/%	0.037	0.065	0.050	0.007	0.069	0.035
重复性变异系数/%	1.61	0.87	1.41	4.11	1.25	1.82
重复性限(r)/%	0.11	0.18	0.14	0.019	0.19	0.10
再现性标准差(S_R)/%	0.061	0.082	0.119	0.017	0.084	0.116
再现性变异系数/%	2.62	1.10	3.36	10.58	1.52	6.02
再现性限(R)/%	0.17	0.23	0.34	0.048	0.24	0.33
测量方法偏倚(δ)/%	0.005	-0.073	0.041	0.009	0.055	0.015
$(\delta - AS_R^a)/\%$	-0.037	-0.13	-0.038	-0.002	-0.004	-0.062
$(\delta + AS_R^a)/\%$	0.047	-0.015	0.121	0.021	0.114	0.092
相对误差(RE)/%	0.22	-0.98	1.17	6.00	1.01	0.78
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.6 硅酸盐岩石样品中氧化钠量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	8	9	9
总平均值(\bar{y})/%	3.41	7.17	4.13	2.16	2.59	1.42
标准值(μ)/%	3.38	7.16	4.05	2.11	2.57	1.39
重复性标准差(S_r)/%	0.033	0.085	0.067	0.055	0.055	0.026
重复性变异系数/%	0.98	1.19	1.63	2.52	2.12	1.84
重复性限(r)/%	0.09	0.24	0.19	0.15	0.15	0.07
再现性标准差(S_R)/%	0.096	0.156	0.128	0.067	0.079	0.036
再现性变异系数/%	2.82	2.18	3.11	3.11	3.04	2.53
再现性限(R)/%	0.27	0.44	0.36	0.19	0.22	0.10
测量方法偏倚(δ)/%	0.030	0.011	0.076	0.050	0.015	0.025
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.034	-0.095	-0.010	0.003	-0.039	0.000
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.094	0.117	0.163	0.098	0.070	0.050
相对误差(RE)/%	0.89	0.15	1.88	2.37	0.58	1.80
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.7 硅酸盐岩石样品中二氧化钛量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	8	9	7	9	8
总平均值(\bar{y})/%	2.40	0.474	0.774	7.72	0.295	0.295
标准值(μ)/%	2.37	0.48	0.77	7.69	0.30	0.29
重复性标准差(S_r)/%	0.034	0.009	0.010	0.103	0.007	0.004
重复性变异系数/%	1.44	1.97	1.27	1.33	2.51	1.44
重复性限(r)/%	0.097	0.026	0.028	0.290	0.021	0.012
再现性标准差(S_R)/%	0.063	0.015	0.026	0.125	0.011	0.008
再现性变异系数/%	2.61	3.11	3.37	1.62	3.57	2.85
再现性限(R)/%	0.177	0.042	0.074	0.354	0.030	0.024
测量方法偏倚(δ)/%	0.027	-0.006	0.004	0.035	-0.005	0.005
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.016	-0.016	-0.013	-0.053	-0.013	-0.001

表 C.7 (续)

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
$(\delta + AS_R^a)/\%$	0.069	0.004	0.021	0.123	0.002	0.010
相对误差(RE)/%	1.14	-1.25	0.52	0.46	-1.67	1.72
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.8 硅酸盐岩石样品中氧化锰量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	9	8	9	9	9
总平均值(\bar{y})/%	0.173	0.118	0.096	0.192	0.139	0.070
标准值(μ)/%	0.169	0.12	0.094	0.193	0.14	0.071
重复性标准差(S_r)/%	0.002 9	0.002 7	0.002 0	0.003 2	0.003 7	0.001 0
重复性变异系数/%	1.67	2.30	2.10	1.68	2.63	1.39
重复性限(r)/%	0.008 2	0.007 7	0.005 7	0.009 1	0.010 4	0.002 8
再现性标准差(S_R)/%	0.006 0	0.005 8	0.003 5	0.007 5	0.008 1	0.004 6
再现性变异系数/%	3.48	4.91	3.65	3.92	5.79	6.62
再现性限(R)/%	0.017	0.016	0.010	0.021	0.023	0.013
测量方法偏倚(δ)/%	0.004	-0.002	0.002	-0.001	-0.001	-0.001
$(\delta - AS_R^a)/\%$	0.000	-0.006	-0.001	-0.006	-0.006	-0.004
$(\delta + AS_R^a)/\%$	0.008	0.002	0.004	0.004	0.005	0.002
相对误差(RE)/%	2.37	-1.67	2.13	-0.52	-0.71	-1.41
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.9 硅酸盐岩石样品中五氧化二磷量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	8	9	8	9	9
总平均值(\bar{y})/%	0.936	0.019	0.342	0.025	0.043	0.081
标准值(μ)/%	0.946	0.018	0.340	0.028	0.045	0.088
重复性标准差(S_r)/%	0.009 9	0.002 1	0.008 1	0.001 8	0.002 6	0.002 6
重复性变异系数/%	1.06	11.4	2.38	7.27	6.01	3.24

表 C.9 (续)

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
重复性限(r)/%	0.028	0.006	0.023	0.005	0.007	0.007
再现性标准差(S_R)/%	0.043	0.003 7	0.012	0.009 2	0.004 4	0.005 8
再现性变异系数/%	4.58	19.6	3.61	37.6	10.3	7.20
再现性限(R)/%	0.12	0.010	0.035	0.026	0.013	0.016
测量方法偏倚(δ)/%	-0.010	0.001	0.002	-0.003	-0.002	-0.007
$(\delta-AS_R^a)$ /%	-0.038	-0.002	-0.007	-0.01	-0.005	-0.011
$(\delta+AS_R^a)$ /%	0.018	0.003	0.010	0.003	0.001	-0.003
相对误差(RE)/%	-1.06	5.56	0.59	-10.7	-4.44	-7.95
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.10 硅酸盐岩石样品中三氧化二铁量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	8	8	9	8	9	9
总平均值(\bar{y})/%	13.40	7.43	6.13	24.48	3.25	2.35
标准值(μ)/%	13.40	7.41	6.06	24.75	3.21	2.37
重复性标准差(S_r)/%	0.13	0.11	0.08	0.20	0.05	0.03
重复性变异系数/%	0.97	1.44	1.34	0.82	1.51	1.15
重复性限(r)/%	0.37	0.30	0.23	0.57	0.14	0.08
再现性标准差(S_R)/%	0.20	0.16	0.12	0.32	0.07	0.10
再现性变异系数/%	1.46	2.14	1.92	1.29	2.14	4.33
再现性限(R)/%	0.55	0.45	0.33	0.89	0.20	0.29
测量方法偏倚(δ)/%	-0.002	0.02	0.068	-0.271	0.039	-0.017
$(\delta-AS_R^a)$ /%	-0.137	-0.09	-0.013	-0.487	-0.009	-0.085
$(\delta+AS_R^a)$ /%	0.133	0.130	0.150	-0.055	0.088	0.050
相对误差(RE)/%	-0.01	0.27	1.12	-1.09	1.21	-0.72
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.11 硅酸盐岩石样品中钍量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	9	9	9	8	9
总平均值(\bar{y})/(μg/g)	1 129	1 185	1 231	599	41.9	505
标准值(μ)/(μg/g)	1 100	1 160	1 198	612	43.0	484
重复性标准差(S_r)/(μg/g)	15.0	17.7	20.9	12.7	1.29	6.27
重复性变异系数/%	1.33	1.49	1.70	2.12	3.09	1.24
重复性限(r)/(μg/g)	42.5	50.0	59.0	36.0	3.66	17.7
再现性标准差(S_R)/(μg/g)	47.4	53.7	67.2	22.6	3.70	17.9
再现性变异系数/%	4.20	4.53	5.46	3.77	8.83	3.55
再现性限(R)/(μg/g)	134	152	190	63.8	10.5	50.7
测量方法偏倚(δ)/(μg/g)	28.53	24.81	32.97	−12.81	−1.11	20.86
($\delta - AS_R^a$)/(μg/g)	−2.85	−10.71	−11.47	−28.13	−3.57	8.98
($\delta + AS_R^a$)/(μg/g)	59.90	60.34	77.41	2.50	1.34	32.74
相对误差(RE)/%	2.59	2.14	2.75	−2.09	−2.59	4.31
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 C.12 硅酸盐岩石样品中钍量:重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
参加实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数(P)	9	9	9	8	9	9
总平均值(\bar{y})/(μg/g)	552	246	1 949	80.2	508	1 003
标准值(μ)/(μg/g)	527	251	1 900	86.2	506	970
重复性标准差(S_r)/(μg/g)	5.94	13.4	33.9	4.23	8.47	13.4
重复性变异系数/%	1.08	5.44	1.74	5.28	1.67	1.34
重复性限(r)/(μg/g)	16.8	37.9	96.0	12.0	24.0	38.0
再现性标准差(S_R)/(μg/g)	27.5	20.3	68.5	5.57	22.4	37.1
再现性变异系数/%	4.98	8.25	3.51	6.95	4.40	3.70
再现性限(R)/(μg/g)	77.7	57.5	193.7	15.8	63.3	105
测量方法偏倚(δ)/(μg/g)	24.7	−4.53	49.2	−6.03	1.96	33.0
($\delta - AS_R^a$)/(μg/g)	6.62	−18.5	3.10	−9.92	−12.9	8.30
($\delta + AS_R^a$)/(μg/g)	42.7	9.47	95.3	−2.13	16.8	57.6
相对误差(RE)/%	4.68	−1.80	2.59	−6.99	0.39	3.40
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析:第二分册[M].第四版.北京:地质出版社,2011. 1.
-

