



中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.33—2019

硅酸盐岩石化学分析方法 第 33 部分：砷、锑、铋、汞量测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of silicate rocks—Part 33: Determination of
arsenic, stibium, bismuth and mercury elements content—
Hydride generation atomic fluorescence spectrometry

2019-12-10 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 1

4 试验条件 2

5 试剂或材料 2

6 仪器设备 3

7 样品 3

8 试验步骤 3

9 试验数据处理 4

10 精密度..... 5

11 正确度..... 5

12 质量保证和控制..... 5

附录 A（资料性附录） 仪器参考工作条件 6

附录 B（资料性附录） 实验室间准确度协作试验数据统计结果 8

参考文献 11

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 33 部分。

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:许春雪、王苏明、张欣、孙德忠、王亚平、安子怡、陈宗定。

硅酸盐岩石化学分析方法
第 33 部分：砷、锑、铋、汞量测定
氢化物发生-原子荧光光谱法

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 的本部分规定了氢化物发生-原子荧光光谱测定硅酸盐岩石中砷、锑、铋、汞量。
本部分适用于硅酸盐岩石中砷、锑、铋、汞量的原子荧光光谱法测定,也适用于土壤、沉积物样品中上述元素量的测定。
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 单位为微克每克

元素	方法检出限	测定范围
As	0.028	0.092~25
Sb	0.011	0.036~22
Bi	0.006	0.018~20
Hg	0.002	0.005~0.75

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 21191 原子荧光光谱仪

3 原理

采用王水溶液在沸水浴中加热消解样品,再用硼氢化钾(KBH₄)将样品溶液中的铋(Bi)和经预还原后的砷(As)、锑(Sb)还原为三价状态的易挥发的氢化物(BiH₃、AsH₃、SbH₃),汞(Hg)则直接被还原成原子态汞。由载气(氩气)将它们带入原子化器中,所形成的基态原子被激发至高能态,在去活化回到



基态时,发射出特征波长的荧光,样品中各待测元素的浓度与其荧光强度成正比,通过测量荧光强度来计算样品溶液的元素浓度。

4 试验条件

原子荧光光谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合 GB/T 21191 中的相关要求。

5 试剂或材料



除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水或相当纯度的水,并且在使用之前要检验待测元素的含量,保证低于方法检出限。

5.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.3 盐酸溶液(1+19)。

5.4 王水:取 3 份盐酸(5.1)与 1 份硝酸(5.2)混合,现用现配。

5.5 王水溶液(1+1)。

5.6 王水溶液(1+4)。

5.7 硼氢化钾溶液[$\rho(\text{KBH}_4)=20$ g/L]:称取 2 g 硼氢化钾溶于 100 mL 2 g/L 氢氧化钾溶液,摇匀。此溶液适用于砷、锑、铋的断续流动进样方式,现用现配。

5.8 硼氢化钾溶液[$\rho(\text{KBH}_4)=2$ g/L]:称取 0.2 g 硼氢化钾溶于 100 mL 2 g/L 氢氧化钾溶液,摇匀。此溶液适用于汞的断续流动进样方式,现用现配。

注:使用仪器型号不同,进样方式不同,测定砷、锑、铋、汞元素时,选取的硼氢化钾浓度会存在差异。

5.9 三氧化二铁溶液[$\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1$ g/L]:称取 0.5 g 三氧化二铁(Fe_2O_3)于 250 mL 烧杯中,加入盐酸(5.1)100 mL,低温加热溶解,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,再补加 100 mL 盐酸(5.1),用水稀释至刻度,摇匀。

5.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液[$\rho(\text{硫脲})=50$ g/L, $\rho(\text{抗坏血酸})=50$ g/L]:称取硫脲、抗坏血酸各 50.0 g,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。现用现配。

5.11 砷、锑混合标准溶液配制:

a) 砷标准储备溶液[$\rho(\text{As})=1\,000$ $\mu\text{g/mL}$]。准确称取 0.264 1 g 于硫酸干燥器中干燥至恒重的高纯三氧化二砷(As_2O_3),置于烧杯中,加入 40 g/L 氢氧化钠溶液 5 mL,低温加热溶解后,用水稀释至约 50 mL。滴加硝酸溶液(1+1)至微酸,冷却后移入 200 mL 容量瓶中,再加入 40 mL 硝酸溶液(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。也可使用市售有证砷标准溶液。

b) 锑标准储备溶液[$\rho(\text{Sb})=100$ $\mu\text{g/mL}$]。准确称取 0.274 1 g 酒石酸锑钾[$\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$],溶于盐酸溶液(1+9),移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1+9)稀释至刻度。也可使用市售有证锑标准溶液。

c) 砷、锑混合标准溶液[$\rho(\text{As})=100$ $\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Sb})=10.0$ $\mu\text{g/mL}$]。分别分取 10.0 mL 砷标准储备溶液[5.11 a)]和 10.0 mL 锑标准储备溶液[5.11 b)],移入已含有 20 mL 盐酸(5.1)的 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

d) 砷、锑混合标准溶液[$\rho(\text{As})=1.00$ $\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Sb})=0.10$ $\mu\text{g/mL}$]。由砷、锑混合标准溶液[5.11 c)]逐级稀释得到。

5.12 铋标准溶液配制:

a) 铋标准储备溶液[$\rho(\text{Bi})=100.0$ $\mu\text{g/mL}$]。准确称取 0.232 1 g 硝酸铋[$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$],用 10 mL 硝酸溶液(1+3)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。也可使用市售

有证铋标准溶液。

b) 铋标准溶液 $[\rho(\text{Bi})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$ 。由铋标准储备溶液[5.12 a)]逐级稀释得到。

5.13 汞标准溶液配制：

a) 汞标准储备溶液 $[\rho(\text{Hg})=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$ 。准确称取 135.35 mg 纯度为 $w(\text{HgCl}_2)=99.95\%$ 的(事先应在室温下的干燥器中干燥过夜)氯化汞,置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(1+1),低温加热至溶解完全。取下,冷却后,移入已含有 90 mL 硝酸(5.2)及 10 mL 50 g/L 重铬酸钾溶液的 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。也可使用市售有证汞标准溶液。

b) 汞标准溶液 $[\rho(\text{Hg})=50.0\text{ ng/mL}]$ 。由汞标准储备溶液[5.13 a)]逐级稀释得到。

6 仪器设备

6.1 原子荧光光谱仪,附砷、锑、铋、汞高强度空心阴极灯。

6.2 分析天平:感量 0.1 mg。

6.3 试验所用仪器设备应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,加工样品的粒度应小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 。

7.2 样品应在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

7.3 称取 0.2 g 样品,精确到 0.1 mg,此为试验用样品。

8 试验步骤

8.1 样品分解

将试验用样品(7.3)置于 25 mL 比色管中,加 10 mL 王水溶液(5.5),放入沸水浴中加热溶解 2 h,其间摇动 2 次~3 次,取下冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀,放置澄清备用,此为样品溶液。

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。

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 校准溶液配制

8.5.1 砷、锑混合校准溶液配制:分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷、锑混合标准溶液[5.11 d)]于 50 mL 容量瓶中,加入 12.5 mL 三氧化二铁溶液(5.9)、12.5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(5.10),用王水溶液(5.6)稀释至刻度,摇匀。此系列砷(锑)质量浓度分别为 0.00(0.00) ng/mL,5.00(0.50) ng/mL,10.0(1.00) ng/mL,20.0(2.00) ng/mL,

40.0(4.00) ng/mL, 60.0(6.00) ng/mL, 80.0(8.00) ng/mL, 100.0(10.0) ng/mL。

8.5.2 铋校准溶液配制:分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铋标准溶液[5.12 b)]于 50 mL 容量瓶中,用王水溶液(5.6)稀释至刻度,摇匀。此系列铋浓度分别为 0.00 ng/mL, 5.00 ng/mL, 10.0 ng/mL, 20.0 ng/mL, 40.0 ng/mL, 60.0 ng/mL, 80.0 ng/mL, 100.0 ng/mL。

8.5.3 汞校准溶液配制:分取 0.00 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL 汞标准溶液[5.13 b)]于 50 mL 容量瓶中,用王水溶液(5.6)稀释至刻度,摇匀。此系列汞浓度分别为 0.00 ng/mL, 0.20 ng/mL, 0.40 ng/mL, 0.80 ng/mL, 1.20 ng/mL, 1.60 ng/mL, 2.00 ng/mL。

8.6 测定

8.6.1 启动仪器并调节至最佳工作状态,仪器启动后至少稳定 30 min。

8.6.2 砷锑的同时测定:分取 5.00 mL 样品溶液(8.1)于 10 mL 比色管中,准确加入 2.50 mL 三氧化二铁溶液(5.9)、2.50 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(5.10),摇匀,放置 30 min,此为砷锑样品测定溶液。设置原子荧光光谱仪工作条件(参见表 A.1),以硼氢化钾溶液(5.7)为还原剂,分别测量砷、锑混合校准溶液(8.5.1)和砷锑样品测定溶液中砷、锑的荧光强度。

注:也可以分别测定砷、锑元素的含量。

8.6.3 铋的测定:以硼氢化钾溶液(5.7)为还原剂,设置原子荧光光谱仪工作条件(参见表 A.2),分别测量铋校准溶液(8.5.2)和样品溶液(8.1)中铋的荧光强度。

8.6.4 汞的测定:以硼氢化钾溶液(5.8)为还原剂,设置原子荧光光谱仪工作条件(参见表 A.3),分别测量汞校准溶液(8.5.3)和样品溶液(8.1)中汞的荧光强度。

8.6.5 测定每批样品溶液时,同时测定空白试验(8.2)、验证试验(8.3)和平行试验溶液(8.4)。

8.6.6 每次测定间隔用盐酸溶液(5.3)清洗进样系统。

8.7 校准曲线绘制

分别以砷、锑、铋、汞的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应样品溶液中的砷、锑、铋、汞的质量浓度。

9 试验数据处理

砷、锑元素的含量以质量分数 w_a 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)为单位表示,按式(1)计算:

$$w_a = \frac{(\rho - \rho_0)V_0}{mV_1} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

铋元素的含量以质量分数 w_a 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)为单位表示,按式(2)计算:

$$w_a = \frac{(\rho - \rho_0)V_0}{m} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

汞元素的含量以质量分数 w_a 计,数值以纳克每克(ng/g)为单位表示,按式(3)计算:

$$w_a = \frac{(\rho - \rho_0)V_0}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(1)、式(2)和式(3)中:

ρ ——样品溶液中待测元素质量浓度的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——空白试验溶液(8.2)中待测元素质量浓度的数值,单位为纳克每毫升(ng/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)。
计算结果按 GB/T 14505 表示为: $\times\times\times$ 、 $\times\times.\times$ 、 $\times.\times\times$ 、 $0.\times\times\times$ 、 $0.0\times\times$ 、 $0.00\times$ 。

10 精密度

- 10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法,得到氢化物发生-原子荧光光谱测定硅酸盐岩石中砷、锑、铋、汞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 B 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 单位为微克每克

元素	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
As	0.18~42.59	$r=0.037\ 3+0.064\ 6\ m$	$R=0.208\ 3+0.196\ 3\ m$
Sb	0.054~1.05	$r=0.008\ 1+0.067\ 2\ m$	$R=0.009\ 0+0.561\ 7\ m$
Bi	0.033~0.27	$r=0.003\ 7+0.062\ 2\ m$	$R=0.022\ 8+0.239\ 3\ m$
Hg ^b	4.45~37.0	$r=0.906\ 9+0.062\ 8\ m$	$R=2.676\ 4+0.076\ 9\ m$
注: 精密度数据是依据 GB/T 6379.2,由 8 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 该元素的含量单位为纳克每克(ng/g)。			

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法,得到氢化物发生-原子荧光光谱测定硅酸盐岩石中砷、锑、铋、汞量的方法正确度数据参见附录 B 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 如果样品测定溶液中待测元素质量浓度超出曲线线性范围上限,应进行逐级稀释(稀释后的最低浓度应至少为 10 倍方法检出限)。
- 12.3 校准曲线一次拟合的相关系数 $r\geq 0.999$ 。
- 12.4 每测试 10 个~20 个样品溶液后,应校对检查工作曲线是否发生偏倚,以监控仪器的稳定性,提高测量的准确度。
- 12.5 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。

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考工作条件

A.1 以某原子荧光光谱仪为例,测定砷锑量仪器参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 原子荧光光谱仪测定砷锑量参考工作条件

参 数	设定值
负高压/V	280
A 道(砷)灯电流/mA	40
B 道(锑)灯电流/mA	60
加热温度/℃	200
载气流量/(mL/min)	400
屏蔽气流量/(mL/min)	800
测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积
读数时间/s	8

A.2 以某原子荧光光谱仪为例,测定铋量仪器参考工作条件见表 A.2。

表 A.2 原子荧光光谱仪测定铋量参考工作条件

参 数	设定值
负高压/V	280
A 道灯电流/mA	30
B 道灯电流/mA	0
加热温度/℃	200
载气流量/(mL/min)	400
屏蔽气流量/(mL/min)	800
测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积
读数时间/s	8

A.3 以某原子荧光光谱仪为例,测定汞量仪器参考工作条件见表 A.3。

表 A.3 原子荧光光谱仪测定汞量参考工作条件

参 数	设定值
负高压/V	280
A 道灯电流/mA	30
B 道灯电流/mA	0
加热温度/℃	200
载气流量/(mL/min)	400
屏蔽气流量/(mL/min)	800
测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积
读数时间/s	8

附 录 B
(资料性附录)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度(正确度和精密度)统计参数结果见表 B.1~表 B.4。

表 B.1 硅酸盐岩石样品中砷量: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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数(P)	8	7	8	7	8	8
总平均值(\bar{y})/(μg/g)	0.50	6.17	0.33	0.18	0.48	42.6
标准值(μ)/(μg/g)	(0.7)	6.27±0.90	0.4±0.3	(0.21)	0.7±0.3	40.8±1.5
重复性标准差(S_r)/(μg/g)	0.02	0.18	0.02	0.03	0.01	1.14
重复性变异系数/%	3.19	2.84	7.26	14.17	2.52	2.68
重复性限(r)/(μg/g)	0.04	0.49	0.07	0.07	0.03	3.16
再现性标准差(S_R)/(μg/g)	0.15	0.26	0.08	0.04	0.18	3.83
再现性变异系数/%	30.55	4.17	25.41	19.62	36.95	8.99
再现性限(R)/(μg/g)	0.42	0.71	0.23	0.10	0.49	10.6
测量方法偏倚(δ)/(μg/g)	-0.20	-0.10	-0.07	-0.03	-0.22	1.79
($\delta - AS_R^a$)/(μg/g)	-0.30	-0.25	-0.13	-0.05	-0.35	-0.78
($\delta + AS_R^a$)/(μg/g)	-0.09	0.05	-0.01	-0.01	-0.10	4.35
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 B.2 硅酸盐岩石样品中铟量: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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	8	8	8
总平均值(\bar{y})/(μg/g)	0.086	0.127	0.059	0.054	0.256	1.055
标准值(μ)/(μg/g)	0.08±0.05	0.15±0.06	0.06±0.04	(0.04)	0.38±0.05	1.10±0.08
重复性标准差(S_r)/(μg/g)	0.004	0.007	0.005	0.004	0.012	0.023

表 B.2 (续)

统计参数	水 平					
	GBW07105	GBW07109	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07475
重复性变异系数/%	4.24	5.67	8.13	6.97	4.53	2.17
重复性限(r)/(μg/g)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.06
再现性标准差(S_R)/(μg/g)	0.015	0.028	0.017	0.014	0.078	0.169
再现性变异系数/%	17.32	21.82	29.59	25.96	30.42	16.05
再现性限(R)/(μg/g)	0.04	0.08	0.05	0.04	0.22	0.47
测量方法偏倚(δ)/(μg/g)	0.006	−0.023	−0.001	0.014	−0.124	−0.045
($\delta - AS_R^a$)/(μg/g)	−0.004	−0.041	−0.013	0.004	−0.177	−0.162
($\delta + AS_R^a$)/(μg/g)	0.016	−0.004	0.011	0.023	−0.070	0.071
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 B.3 硅酸盐岩石样品中铋量: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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数(P)	8	8	8	5	8	8
总平均值(\bar{y})/(μg/g)	0.034	0.36	0.04	0.03	0.05	0.27
标准值(μ)/(μg/g)	0.048±0.026	0.37±0.07	0.05±0.03	0.04±0.03	0.06±0.02	0.28±0.01
重复性标准差(S_r)/(μg/g)	0.003	0.010	0.002	0.002	0.002	0.007
重复性变异系数/%	8.64	2.85	4.35	4.96	4.77	2.53
重复性限(r)/(μg/g)	0.008	0.028	0.005	0.004	0.007	0.019
再现性标准差(S_R)/(μg/g)	0.02	0.04	0.01	0.004	0.01	0.03
再现性变异系数/%	47.9	11.4	32.4	11.2	27.7	10.7
再现性限(R)/(μg/g)	0.045	0.11	0.037	0.009	0.038	0.079
测量方法偏倚(δ)/(μg/g)	−0.014	−0.014	−0.008	−0.007	−0.010	−0.008
($\delta - AS_R^a$)/(μg/g)	−0.025	−0.041	−0.018	−0.010	−0.019	−0.028
($\delta + AS_R^a$)/(μg/g)	−0.003	0.014	0.001	−0.004	−0.0004	0.011
^a AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表 B.4 硅酸盐岩石样品中汞量: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)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数(P)	8	8	7	8	8	7
总平均值(\bar{y})/(ng/g)	4.5	6.2	37.1	5.2	6.8	17.5
标准值(μ)/(ng/g)	6±3	5±4	35±1	(5)	5±3	19±2
重复性标准差(S_r)/(ng/g)	0.51	0.45	1.06	0.37	0.41	0.82
重复性变异系数/%	11.22	7.30	2.88	7.19	6.02	4.73
重复性限(r)/(ng/g)	1.41	1.27	2.99	1.05	1.15	2.32
再现性标准差(S_R)/(ng/g)	1.32	0.70	2.13	1.21	1.20	1.25
再现性变异系数/%	29.44	11.22	5.76	23.23	17.61	7.16
再现性限(R)/(ng/g)	3.71	1.95	5.98	3.38	3.35	3.51
测量方法偏倚(δ)/(ng/g)	-1.55	1.23	1.83	0.21	1.89	-1.18
$(\delta - AS_R^a)$ /(ng/g)	-2.48	0.72	0.31	-0.64	1.05	-2.09
$(\delta + AS_R^a)$ /(ng/g)	-0.62	1.73	3.36	1.06	2.73	-0.26
^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[M].第二分册,第四版.北京:地质出版社,2011.1.
-

