



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.18—2014

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和 镍量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 18: Determination of copper content, lead content, zinc content,
cobalt content and nickel 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：铼量测定；
- 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 18 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、王晓雁、胡建平。



铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定

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 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铜量、铅量、锌量、钴量和镍量。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中铜量、铅量、锌量、钴量和镍量的电感耦合等离子体发射光谱法同时测定。

测定范围：0.002%～8.5%的铜，0.01%～5%的铅，0.005%～3%的锌，0.001 5%～0.5%的钴，0.003%～0.5%的镍。

方法检出限：铜 0.000 66%，铅 0.003 2%，锌 0.001 7%，钴 0.000 47%，镍 0.001 0%。

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

试料经盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解后，于 20%的硝酸介质（含 3%的盐酸）中，将待测试料溶液引入高温等离子炬中，使待测元素被激发成离子及原子，发射出所含元素的特征谱线。在规定的波长处测量各元素离子及原子的发射光谱强度，发射光谱强度与被测元素的浓度成正比，采用校准曲线法，由仪器自带计算机计算被测元素的含量。

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($\rho=1.42$ g/mL)。

4.2 氢氟酸($\rho=1.13$ g/mL)。警告：氢氟酸有毒，并具有强腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。

4.3 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

4.4 高氯酸($\rho=1.68$ g/mL)。警告：易爆品，小心操作！

4.5 混合酸（硝酸+盐酸=4+1）。

4.6 硝酸(1+9)。

4.7 标准溶液的配制

4.7.1 铜标准溶液按下列步骤配制：

- a) 铜标准储备溶液 $[\rho(\text{Cu})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取 0.500 0 g 金属铜($>99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(1+1),微热,待全部溶解后,加入 10 mL 硫酸(1+1),蒸至冒三氧化硫白烟,取下冷却,加水溶解铜盐,用水洗去表面皿,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 铜标准溶液 $[\rho(\text{Cu})=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:分取 25.00 mL 铜标准储备溶液[4.7.1a)],置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(5+95)稀释至刻度,摇匀;
- c) 铜标准溶液 $[\rho(\text{Cu})=20.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:分取 50.00 mL 铜标准溶液[4.7.1b)],置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

4.7.2 铅标准溶液按下列步骤配制：

- a) 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取 1.000 0 g 金属铅($>99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿烧杯壁加入 10 mL 硝酸(1+1)加热溶解后,用少量水洗去表面皿,移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 铅标准溶液 $[\rho(\text{Pb})=20.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:分取 20.00 mL 铅标准储备溶液[4.7.2a)],置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.7.3 锌标准溶液按下列步骤配制：

- a) 锌标准储备溶液 $[\rho(\text{Zn})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取 1.000 0 g 金属锌($>99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿烧杯壁加入 10 mL 盐酸(1+1),放置自溶(如酸不够可补加),溶解完全后,用水洗去表面皿,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 锌标准溶液 $[\rho(\text{Zn})=20.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:分取 20.00 mL 锌标准储备溶液[4.7.3a)],置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.7.4 钴标准溶液按下列步骤配制：

- a) 钴标准储备液 $[\rho(\text{Co})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$:称取 0.100 0 g 金属钴($>99.99\%$),置于 100 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解,低温蒸干,用少量水冲洗表面皿,加入 5 mL 盐酸(4.3),低温蒸干,重复一次。加入 10 mL 盐酸(4.3)溶解钴盐,冷却,用水移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,备用。
- b) 钴标准溶液 $[\rho(\text{Co})=10.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:移取 50.00 mL 钴标准储备溶液[4.7.4a)],置于 500 mL 容量瓶中,用盐酸(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.7.5 镍标准溶液按下列步骤配制：

- a) 镍标准储备液 $[\rho(\text{Ni})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$:称取 0.100 0 g 金属镍($>99.99\%$),置于 100 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解,低温蒸干,用少量水冲洗表面皿,加入 5 mL 盐酸(4.3),低温蒸干,重复一次。再加入 10 mL 盐酸(4.3)溶解镍盐,冷却,用水移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。
- b) 镍标准溶液 $[\rho(\text{Ni})=10.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:移取 50.00 mL 镍标准储备溶液[4.7.5a)],置于 500 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

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 μm。
- 6.2 试样在 60 ℃~80 ℃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

根据试样中被测元素的含量,按表 1 称取试样,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

元素	含量 10 ⁻²	试料量 g	定容体积 mL	含量 10 ⁻²	试料量 g	定容体积 mL
Co	0.001 5~0.1	0.25	25.00	0.1~0.5	0.1	100.0
Cu	0.002~0.1	0.25	25.00	0.1~8	0.1	100.0
Ni	0.003~0.1	0.25	25.00	0.1~0.5	0.1	100.0
Pb	0.01~0.1	0.25	25.00	0.1~5	0.1	100.0
Zn	0.005~0.1	0.25	25.00	0.1~3	0.1	100.0
对于同一个样品,当铜量、铅量、锌量、钴量和镍量的质量分数相差 4 个数量级以上时,可分别称取 0.25 g 和 0.1 g 试样,分解后,制备成 25.00 mL、100 mL 2 份试料溶液,同时测定。根据被测元素的含量范围,选择适宜的试料量的测定结果。						

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、含量相近的标准物质。

7.4 试料分解

- 7.4.1 将试料(7.1)置于 100 mL 的聚四氟乙烯烧杯中,用适量水将样品润湿,加入 10 mL 盐酸(4.3),加热至近干;加入 10 mL 硝酸(4.1)、10 mL 氢氟酸(4.2)、2 mL 高氯酸(4.4),置于电热板上加热至试料全部溶解,并蒸至近干。
- 7.4.2 稍冷。加入 4 mL 混合酸(4.5)微热溶解盐类至溶液清亮,冷却,转入 25 mL 比色管或 100 mL 容量瓶中[转入 100 mL 容量瓶的试料溶液需补加 10 mL 混合酸(4.5)]。用硝酸(4.6)稀释刻度,摇匀,隔夜放置,待上机测定。

7.5 校准溶液系列的配制

分别移取各单一标准溶液[4.7.1c)、4.7.2b)、4.7.3b)、4.7.4b)、4.7.5b)],稀释配制成所需的混合标准:BLANK,STD1,STD2,STD3,STD4,STD5。混合校准溶液系列见表 2。

表 2 混合校准溶液系列

标准系列	$\rho(\text{Cu})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pb})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Co})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ni})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
BLANK	0	0	0	0	0
STD1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
STD2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
STD3	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0
STD4	50.0	200.0	50.0	50.0	50.0
STD5	200.0	1 000.0	300.0	100.0	100.0

7.6 测量

参考仪器工作条件(参见附录 A),将仪器点火稳定后,将校准工作溶液和试料溶液先后引入高温等离子体焰中,对各元素进行测定,同时进行空白试验溶液和验证试验溶液的测定。并由计算机专用软件计算并保存数据。

7.7 校准曲线的绘制

根据含量范围选择校准溶液系列,采用高低两点校准溶液标准化,按(7.6)手续同时测定并将数据储存于计算机内,由计算机专用软件自动进行校准工作曲线绘制。

8 结果的计算

铜、铅、锌、钴和镍的含量以质量分数 $w(\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni})$ 计,数值以%表示,按式(1)计算。

$$w(\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——从校准曲线上查得试料溶液中的元素含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白溶液(7.2)中的元素含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为 $0.0 \times \times \%$ 、 $0. \times \times \%$ 、 $0. \times \times \%$ 、 $\times. \times \times \%$ 、 $\times \times. \times \times \%$ 。

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 3 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 3 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 3 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 3 所列方程式计算。

从实验室间试验结果得到的统计数据参见附录 B。

表 3 方法精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铜	0.037%~8.44%	$r=0.024m+0.003\ 3$	$R=0.055m+0.004\ 6$
铅	0.025%~4.08%	$r=0.050\ 3m+0.001\ 9$	$R=0.094\ 2m+0.004\ 3$
锌	0.062%~2.70%	$r=0.041\ 5m+0.001\ 5$	$R=0.069\ 1m+0.007\ 6$
钴	15.6 $\mu\text{g/g}$ ~233 $\mu\text{g/g}$	$r=0.075\ 5m+0.151\ 2$	$R=0.216\ 2m-0.917\ 2$
镍	33.2 $\mu\text{g/g}$ ~379 $\mu\text{g/g}$	$r=0.101\ 6m-0.010\ 7$	$R=0.204\ 9m-0.043\ 4$
注：精密度数据由 8 个实验室对 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 3 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 3 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。



附 录 A
(资料性附录)

仪器参考工作条件及共存离子的干扰

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 仪器参考工作条件

功率 W	雾化器压力 PSI	积分时间 s	冷却气 L/min	辅助气 L/min	提升量 mL/min	观测高度 mm
1 100	31	长波 5,短波 10	14	0.5	1.85	15

表 A.2 各元素的分析波长

元素	波长 nm	读出宽度
Co	228.616	3
Cu	324.754	3
Ni	231.604	2
Pb	220.353	2
Zn	213.856	2

A.2 共存离子的干扰

在本实验条件下,共存 0.5 mg/mL 的铁、铝、钙、镁、钾、钠等离子不影响铜、铅、锌、钴和镍量的测定。



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 铜量测定的重复性限和再现性限统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07237	GBW(E)070075	GBW07169	GBW(E)070076
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	7	8	8
平均值/%	0.037	0.20	0.713	3.82	5.59	8.44
推荐值/%	0.035	0.2	0.71	3.84	5.49	8.53
重复性标准差(s_r)	0.001 3	0.007 1	0.009 4	0.027 2	0.060 1	0.066 8
重复性变异系数	3.71%	3.55%	1.32%	0.71%	1.09%	0.78%
重复性限($2.8 \times s_r$)	0.003 6	0.020	0.026	0.076	0.168	0.187
再现性标准差(s_R)	0.002 2	0.008 3	0.018 4	0.051 2	0.202 7	0.277 2
再现性变异系数	6.28%	4.15%	2.59%	1.33%	3.69%	3.25%
再现性限($2.8 \times s_R$)	0.006 2	0.023	0.052	0.143	0.568	0.776

表 B.2 铅量测定的重复性限和再现性限统计分析

标准物质	GBW(E)070075	GBW07237	GBW07236	GBW07169	GBW07170	GBW07235
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	7	8	8	8	8	8
平均值/%	0.025	0.25	0.59	1.10	2.25	4.08
推荐值/%	0.024	0.25	0.61	1.12	2.24	4.17
重复性标准差(s_r)	0.001 1	0.007 4	0.012 8	0.029 8	0.031 1	0.070 1
重复性变异系数	4.58%	2.96%	2.10%	2.66%	1.39%	1.68%
重复性限($2.8 \times s_r$)	0.003 1	0.021	0.036	0.083	0.087	0.196
再现性标准差(s_R)	0.002 5	0.007 7	0.027 7	0.040 1	0.105 9	0.126 1
再现性变异系数	10.42%	3.08%	4.54%	3.58%	4.73%	3.02%
再现性限($2.8 \times s_R$)	0.007	0.022	0.078	0.112	0.296	0.353

表 B.3 锌量测定的重复性限和再现性限统计分析

标准物质	GBW07235	GBW(E)070075	GBW07236	GBW07169	GBW07170	GBW07237
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	7	7	7	8	8	8
平均值/%	0.062	0.083	0.092	0.61	1.21	2.70
推荐值/%	0.062	0.083	0.092	0.61	1.21	2.75
重复性标准差(s_r)	0.001 5	0.001 5	0.003 0	0.008 2	0.020 9	0.043 5
重复性变异系数	2.42%	1.81%	3.26%	1.34%	1.73%	1.58%
重复性限($2.8 \times s_r$)	0.004	0.004	0.008	0.023	0.058	0.122
再现性标准差(s_R)	0.004 1	0.005 1	0.004 8	0.020 1	0.030 6	0.068 2
再现性变异系数	6.61%	6.14%	5.22%	3.30%	2.53%	2.48%
再现性限($2.8 \times s_R$)	0.012	0.014	0.013	0.056	0.086	0.191

表 B.4 钴量测定的重复性限和再现性限统计分析

标准物质	GBW07236	GBW(E)070075	GBW07169	GBW(E)070076	GBW07170
参加实验室数目	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8
平均值/($\mu\text{g/g}$)	15.55	64.9	126	161	233
推荐值/($\mu\text{g/g}$)	15.7	—	118	—	221
重复性标准差(s_r)	0.512 8	1.356 3	4.524 4	5.361 6	6.595 4
重复性变异系数	3.26%	(2.09%)	3.83%	(3.33%)	2.98%
重复性限($2.8 \times s_r$)	1.44	3.80	12.7	15.0	18.5
再现性标准差(s_R)	0.865 0	5.697 0	8.024 4	10.985 7	23.012 2
再现性变异系数	5.51%	(8.79%)	6.80%	(6.82%)	10.4%
再现性限($2.8 \times s_R$)	2.42	16.0	22.5	30.8	64.4

表 B.5 镍量测定的重复性限和再现性限统计分析

标准物质	GBW07236	GBW(E)070075	GBW(E)070076	GBW07169	GBW07170
参加实验室数目	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8
平均值/($\mu\text{g/g}$)	33.2	52.4	105	212	379
推荐值/($\mu\text{g/g}$)	34.5	—	—	212	376
重复性标准差(s_r)	1.547 2	1.546 2	3.671 5	8.055 9	15.530
重复性变异系数	4.48%	(2.95%)	(3.50%)	3.80%	4.10%
重复性限($2.8 \times s_r$)	4.33	4.33	10.28	22.57	43.48
再现性标准差(s_R)	2.062 9	8.215 6	11.373 5	14.995 1	23.254 6
再现性变异系数	5.98%	(15.7%)	10.8%	(7.07%)	6.18%
再现性限($2.8 \times s_R$)	5.78	23.0	31.8	42.0	65.1

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,统计结果见表 B.6~表 B.10。

表 B.6 铜量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07237	GBW(E)070075	GBW07169	GBW(E)070076
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	7	8	8
重复性标准差(S_r)	0.001 3	0.007 1	0.009 4	0.027 2	0.060 1	0.066 8
再现性标准差(S_R)	0.002 2	0.008 3	0.018 4	0.051 2	0.202 7	0.277 2
$\gamma = S_R/S_r$	1.631 6	1.180 2	1.968 6	1.885 6	3.372 4	4.151 3
A^a	0.600 0	0.500 4	0.630 5	0.667 8	0.672 3	0.679 4
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.036 8	0.203 8	0.712 9	3.815 7	5.595 4	8.435 0
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	0.035	0.2	0.71	3.84	5.49	8.53
测量方法的偏倚(δ)	0.001 8	0.003 8	0.002 9	-0.024 3	0.105 4	-0.095 0
$\delta - AS_R$	0.000 5	-0.000 4	-0.008 7	-0.058 5	-0.030 9	-0.283 3
$\delta + AS_R$	0.003 1	0.008 0	0.014 5	0.009 9	0.241 7	0.093 3
RE%	5.23	1.90	0.41	-0.63	1.92	-1.11
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。						

表 B.7 铅量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW(E)070075	GBW07237	GBW07236	GBW07169	GBW07170	GBW07235
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	7	8	8	8	8	8
重复性标准差(S_r)	0.001 1	0.007 4	0.012 8	0.029 8	0.031 1	0.070 1
再现性标准差(S_R)	0.002 5	0.007 7	0.027 7	0.040 1	0.105 9	0.126 1
$\gamma = S_R/S_r$	2.346 0	1.044 2	2.155 9	1.345 2	3.402 0	1.799 1
A^a	0.694 5	0.432 0	0.641 3	0.550 7	0.672 7	0.617 5
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.025 1	0.247 7	0.590 1	1.111 1	2.246 3	4.078
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	0.024	0.25	0.61	1.12	2.24	4.17
测量方法的偏倚(δ)	0.001 1	-0.002 3	-0.019 9	-0.008 9	0.006 3	-0.092
$\delta - AS_R$	-0.000 7	-0.005 6	-0.037 6	-0.034 1	-0.064 9	-0.169 9
$\delta + AS_R$	0.002 9	0.001 0	-0.002 2	0.013 1	0.077 5	-0.014 1
RE%	4.58	-0.92	-3.26	-0.80	0.28	-2.21
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。						

表 B.8 锌量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07235	GBW(E)070075	GBW07236	GBW07169	GBW07170	GBW07237
单元测定次数(<i>n</i>)	3	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(<i>p</i>)	7	7	7	8	8	8
重复性标准差(<i>S_r</i>)	0.001 5	0.001 5	0.003 0	0.008 2	0.020 9	0.043 5
再现性标准差(<i>S_R</i>)	0.004 1	0.005 1	0.004 8	0.020 1	0.030 6	0.068 2
$\gamma = S_R / S_r$	2.672 0	3.539 6	1.621 9	2.440 1	1.462 7	1.566 4
<i>A</i> ^a	0.705 4	0.720 8	0.640 1	0.653 0	0.575 0	0.591 4
测试结果总平均值/(μg/g)	0.062 1	0.083 3	0.091 7	0.612 6	1.208	2.704 3
标准物质认定值/(μg/g)	0.062	0.083	0.092	0.61	1.21	2.75
测量方法的偏倚(δ)	0.000 1	0.000 3	−0.000 3	0.002 6	−0.002 0	−0.045 7
$\delta - AS_R$	−0.002 8	−0.003 4	−0.003 4	−0.010 5	−0.019 6	−0.086 0
$\delta + AS_R$	0.003 0	0.004 0	0.002 8	0.015 7	0.015 6	−0.005 4
RE%	0.16	0.36	−0.33	0.43	−0.16	−1.66
^a $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。						

表 B.9 钴量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07169	GBW07170
单元测定次数(<i>n</i>)	3	3	3
可接受结果的验室数(<i>p</i>)	8	8	8
重复性标准差(<i>S_r</i>)	0.512 8	4.524 4	6.595 4
再现性标准差(<i>S_R</i>)	0.865 0	8.024 5	23.012
$\gamma = S_R / S_r$	1.687 0	1.773 6	3.489 2
<i>A</i> ^a	0.606 4	0.615 2	0.673 7
测试结果总平均值/(μg/g)	15.55	126.1	233.1
标准物质认定值/(μg/g)	15.7	118	221
测量方法的偏倚(δ)	−0.15	8.1	12.1
$\delta - AS_R$	−0.674 5	3.163 6	−3.403 9
$\delta + AS_R$	0.374 5	13.036 4	27.603 9
RE%	−0.96	6.86	5.48
^a $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。			

表 B.10 镍量测定的正确度统计分析

标准物质	GBW07236	GBW07169	GBW07170
单元测定次数(n)	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	8	8	8
重复性标准差(S_r)	1.547 2	8.055 9	15.530 3
再现性标准差(S_R)	2.062 9	14.995 1	23.254 6
$\gamma=S_R/S_r$	1.333 4	1.861 4	1.497 4
A^a	0.547 8	0.622 7	0.580 9
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	33.242	212.52	379.38
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	34.5	212	376
测量方法的偏倚(δ)	-1.258	0.52	3.38
$\delta-AS_R$	-2.388 2	-8.818 1	-10.128 1
$\delta+AS_R$	-0.127 8	9.858 1	16.888 1
RE%	-3.65	0.24	0.90
$^a A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$ 。			

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
-