



# 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  
中国国家标准化管理委员会

发布

中华人民共和国  
国家标准  
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

GB/T 14353.18—2014

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)  
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 23 千字  
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-50021 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107

## 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、铇量和钽量测定；
- 第 14 部分：锆量测定；
- 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  $\mu\text{m}$ 。

6.2 试样在 60  $^{\circ}\text{C}$ ~80  $^{\circ}\text{C}$  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

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<br>$10^{-2}$ | 试料量<br>$g$ | 定容体积<br>$\text{mL}$ | 含量<br>$10^{-2}$ | 试料量<br>$g$ | 定容体积<br>$\text{mL}$ |
|----|-----------------|------------|---------------------|-----------------|------------|---------------------|
| 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:

$\rho_1$ ——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( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$\rho_0$ ——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( $\text{mL}$ );

$m$ ——试料量,单位为克( $\text{g}$ )。

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<br>W | 雾化器压力<br>PSI | 积分时间<br>s  | 冷却气<br>L/min | 辅助气<br>L/min | 提升量<br>mL/min | 观测高度<br>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<br>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            |
| 可接受结果的实验室数( $p$ )  | 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      |
| $A^*$  | 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( $\delta$ )  | 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        |
| $^* A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ |          |          |          |              |          |              |

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        |
| 可接受结果的实验室数( $p$ )  | 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  |
| $A^*$  | 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( $\delta$ )  | 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    |
| $^* A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ |              |          |          |          |          |          |

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( $n$ )  | 3        | 3            | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 可接受结果的实验室数( $p$ )  | 7        | 7            | 7        | 8        | 8        | 8        |
| 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  |
| 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  |
| $\gamma = S_R/S_r$   | 2.672 0  | 3.539 6      | 1.621 9  | 2.440 1  | 1.462 7  | 1.566 4  |
| $A^*$  | 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/( $\mu\text{g/g}$ )                                 | 0.062 1  | 0.083 3      | 0.091 7  | 0.612 6  | 1.208    | 2.704 3  |
| 标准物质认定值/( $\mu\text{g/g}$ )                                  | 0.062    | 0.083        | 0.092    | 0.61     | 1.21     | 2.75     |
| 测量方法的偏倚( $\delta$ )  | 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    |
| $^* A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ |          |              |          |          |          |          |

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( $n$ )  | 3        | 3        | 3        |
| 可接受结果的实验室数( $p$ )  | 8        | 8        | 8        |
| 重复性标准差( $S_r$ )  | 0.512 8  | 4.524 4  | 6.595 4  |
| 再现性标准差( $S_R$ )  | 0.865 0  | 8.024 5  | 23.012   |
| $\gamma = S_R/S_r$   | 1.687 0  | 1.773 6  | 3.489 2  |
| $A^*$  | 0.606 4  | 0.615 2  | 0.673 7  |
| 测试结果总平均值/( $\mu\text{g/g}$ )                                 | 15.55    | 126.1    | 233.1    |
| 标准物质认定值/( $\mu\text{g/g}$ )                                  | 15.7     | 118      | 221      |
| 测量方法的偏倚( $\delta$ )  | -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     |
| $^* A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ |          |          |          |

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( $\delta$ )  | -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



GB/T 14353.18-2014

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-50021

定价: 18.00 元