

《石墨矿化学分析方法 第1部分：硅、铝、
钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸
钠碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》
(报批稿) 编制说明

国家地质实验测试中心
河北省地质实验测试中心

2022年8月

目 次

一、工作简况	1
(一) 任务来源	1
(二) 协作单位	1
(三) 主要工作过程	2
(四) 标准主要起草人及其所做的工作	5
二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据	6
(一) 标准编制原则	6
(二) 确定标准主要内容的论据	6
三、主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果	74
(一) 分析方法精密度准确度验证试验的分析及综述报告	74
(二) 技术经济论证	77
(三) 预期的经济效果	78
四、采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比 情况	78
五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系	78
六、重大分歧意见的处理经过和依据	78
七、标准作为强制性和推荐性标准的建议	78
八、贯彻标准的要求和措施建议	78
九、废止现行有关标准的建议	79
十、其它应予说明的问题	79

石墨矿化学分析方法

第 1 部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法

一、工作简况

（一）任务来源

本标准来源于地质调查项目《地质调查标准制修订与升级推广（国家地质实验测试中心）》。为子项目《石墨矿光谱质谱分析标准方法研制》的工作内容之一。项目编号为 DD20160095-20，项目起止年限为 2017 年 1 月～2018 年 12 月，项目承担单位为国家地质实验测试中心，子项目承担单位为河北省地质实验测试中心。列入标准制修订计划的文件名称：《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资办发〔2019〕49 号；标准计划号 201913048。

（二）协作单位

参加方法精密度协作试验的单位

（1）天津地质矿产测试中心

（2）山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）

（3）山西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）

（4）江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）

(5) 陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）

(6) 河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）

(7) 黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）

(8) 新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）

(9) 冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心。

（三）主要工作过程

1、标准预案阶段

2017年1月~9月，成立标准制修订工作组。资料查询收集、研究调研石墨矿化学成分光、质谱分析标准方法和各矿石产地的基本情况，确定标准制定的实施方案。选择石墨矿样品进行条件实验，确定称样量、熔剂用量、熔融时间等试验条件和测定元素。对实验数据进行了整理分析，确定了适用性的测试方法。对方法的检出限、测量范围和测定的最佳仪器参数条件进行了试验，形成了切实可行的分析方法，形成作业指导书。

2017年9月~12月，石墨矿化学成分光、质谱分析标准方法，仪器测试技术方法验证，对方法适用范围、检出限、方法精密度和准确度等进行验证研究。完成标准初稿的编写，形成标准方法草案。

2、协作试验阶段

2018年1月~4月制备协作实验样品，分发样品，开展多家精密度协作实验。组织协作单位9+2家，（包括河北省地质实验测试中心、国家地质实验测试中心验证数据，未提交报告）、山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）、山西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）、天津地质矿产测试中心、江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）、陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）、河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）、黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）、新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）、冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心。

2018年5月~9月回收汇总各实验室的数据，根据GB/T6379.2-2004、GB/T6379.4-2004对各实验室分析方法测试参数进行统计分析，确定分析方法的重复性限与再现性限。按照标准方法编写要求，依据标准制修订的基本原则进行编写，形成标准征求意见稿。

3、征求意见阶段

2018年9月-10月征求不同单位专家对标准文本以及编制说明的意见。收到征求意见稿后回函的28家单位，有建议或意见的有28家单位。共收集意见148条，139条采纳，2条部分采纳，未采纳7条。

2018年10月~12月对协作实验室离群数据进行进一步分析验证。项目组对专家的意见和建议进行了认真的归纳、总结，对采纳的

意见和建议在标准方法和编制说明中进行修订，并对不采纳的或部分采纳的意见和建议进行了说明。进一步完善标准文本和编制说明。

2018年11月7~8日在河北省地质实验测试中心会议室召开研讨会，再次广泛征求意见。参加研讨的专家们对标准方法和编制说明等附件又提出了一些修改意见。重点是：会上专家对协作实验数据处理、标准文本及编制说明的具体格式要求给予了相关指导、征求意见汇总表等需注意及存在的问题进行了探讨，尤其是标准文本，要严格按GB/T 1.1要求进行编写。

4、审查阶段

2018年12月项目组综合了以上的意见进行修改，初步完成标准文本送审稿、编制说明和征求意见汇总表。

2019年1月22日，项目成果以优秀等级通过国家地质实验测试项目验收中心组织的专家验收。2022年4月8日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC3）组织实验测试技术专家组在北京召开标准审查会（视频），对我单位提交的《石墨矿化学分析方法 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法》送审稿、编制说明及征求意见汇总处理表进行审查。与会专家一致同意按“审查会议纪要”提出的修改意见修改完善后，作为行业标准上报。

会后，标准起草人逐条梳理专家提出的意见，对标准文本进行了修改完善，2022年7月提请全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会全体委员函审。

2022年7月1日~2022年7月15日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会

(SAC/TC93/SC3) 组织 33 位委员对我单位提交的《石墨矿化学分析方法 第 1 部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法》送审材料进行函审，共发出函审单 33 份，收到回函 32 份，其中：赞成 27 人，赞成有建议或意见 5 人。回函人数及赞成人数均符合审查要求。勘查技术与实验测试分技术委员会同意通过审查。

5、报批阶段

课题组逐条梳理专家意见，按专家意见对标准文本、编制说明、征求意见汇总表进行了修改完善，形成标准报批稿，按照要求进行报批。

(四) 标准主要起草人及其所做的工作

表 1 标准主要起草人及其所做的工作

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	赵良成	本科	化学	正高	34	制定项目实施方案，方法条件试验方案，负责标准文本及编制说明编写工作。
2	王敬功	硕士	管理	正高	35	组织实施制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
3	安子怡	硕士	分析化学	高工	11	制定总项目实施方案，审查方法条件试验方案，审查标准文本及编制说明的编写工作。
4	郭秀平	硕士	选矿	正高	27	参与制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
5	刘庆学	本科	岩矿分析	正高	32	参与制定项目实施方案，方法条件试验方案，标准文本及编制说明的编写工作。
6	胡艳巧	硕士	材料科学	高工	8	方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。
7	程文翠	本科	化学	高工	35	数据处理及标准文本及编制说明的编写工作。

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
8	张兆法	本科	土壤农化	正高	29	方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。
9	罗治定	本科	应用化学	工程师	34	参与方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。
10	宋娟娟	硕士	有机化学	工程师	3	参与方法条件试验研究工作，标准文本及编制说明的编写工作。

二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

（一）标准编制原则

1. 标准编写格式上符合《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）要求。

2. 所确定标准方法的检出限应优于《地质矿产实验室测试质量管理规范》（DZ/T 0130-2006）要求。

3. 本标准方法的制订应符合《自然资源标准化管理办法》（自然资发[2020]100号）的要求。

4. 分析方法标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，测定稳定性好，确保了方法的可行性和可操作性。考虑到国内省级以下实验室的检测能力和实际情况，成本低廉、易于推广，有广泛的应用基础。

（二）确定标准主要内容的论据

1. 主要内容

（1）分析方法选择依据

（I）国内技术发展和技术标准制修订现状及发展趋势

我国是天然石墨资源大国，储量、产量及出口量均居世界首位。但由于技术开发投入不够，目前仍以原料生产及加工鳞片石墨为主。碳-石墨材料是前景很大的新兴材料，广泛用于高科技领域，发达国家投入人力、财力进行开发研究。天然石墨深加工技术进展很快，目前已形成一些新型产业。

我国石墨矿床类型主要有 4 种：①片麻岩大理岩透辉岩变粒岩混合岩化型晶质石墨矿床，矿石品位固定碳含量低的为 3%~10%，较高的为 10%~16%，有的可达 30%以上。矿石的可选性好，精矿质量也好。矿床规模多为中、大型(有的规模特大)。如：黑龙江鸡西、柳毛，山东莱西南墅及北墅，内蒙古兴和等石墨矿床。②片岩区域变质型晶质石墨矿床，如江西金溪峡山石墨矿床。③花岗岩混染同化型晶质石墨矿床，如新疆尉犁托克布拉克、新疆奇台苏吉泉石墨矿床，这类矿床有部分土状石墨。④含煤碎屑岩接触变质型土状石墨矿床，矿石固定碳含量可达 60%~80%，高者可达 90%以上，少数矿床低于 60%。矿石精选困难，一般手选加工后可提供工业利用。矿床规模以中、小型为主。属于此类型的矿床有：湖南郴州鲁塘、吉林磐石烟筒山等石墨矿床。

我国的化学分析方法标准首先是从冶金部门开始制定的，数量也较多。在 1978 年就制定了 GB 1467-78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。加入 WTO 之后，我国对标准化工作重要性的认识也在不断增强，制定了不少行业、国家标准，地质实验行业标准制定也有了一定的进步，如制定了 DZ/T0130-2006《地质矿产实验室

测试质量管理规范》等。近年来在地质勘查分析样品测试及我国的国民经济建设中发挥了重要作用。

国内已有相关标准方法：

(i) GB/T 3518-2008 鳞片石墨

(ii) GB/T 3519-2008 微晶石墨

(iii) GB/T 3520-2008 石墨细度试验方法

(iv) GB/T 3521-2008 石墨化学分析方法

(v) YB/T 044-2007 炼钢用类石墨

(vi) YB/T 045-2005 鳞片石墨厚度测定方法

(vii) JC/T 1021.5-2007 非金属矿物和岩石化学分析方法 第 5 部分：石墨矿化学分析方法

目前，我国现阶段还没有石墨矿化学成分分析国家标准方法，行标只检测二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化锰、五氧化二磷，对高纯石墨中的微量元素及有可能对环境造成污染的重金属元素未涉及，且采用经典化学法，繁琐、流程长、逐项检测，不能满足我们国家现阶段石墨矿地质勘查、找矿和矿产资源利用快速检测的需要。行标中石墨矿化学主成分分析一直采用重量法、非水滴定法。传统分析方法基本能解决主量元素测定，但是其它元素的分析测定并无相应的分析方法。同时，随着现代分析仪器的进步和发展，电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪等先进大型仪器的应用，分析检测能力和效率得到了很大的提高，现有的地质分析测试方法需要进一步的完善和补充，研究

新技术新方法。因此，研究如何利用先进大型仪器对石墨矿化学成分进行测试分析具有重要意义。

迄今为止，采用等离子体发射光谱仪及等离子体质谱仪测定石墨矿化学成分分析鲜有报道。

（II）国外技术发展和技术标准修订现状及发展趋势

石墨是一种天然的碳元素，石墨能耐高温并具特殊的热性能。近年来，随着新能源、新材料产业的崛起，石墨产品尤其是下游深加工制品越来越引起关注，例如石墨烯的应用，正逐渐成为国防、航天、新材料等领域不可替代的重要材料。通过全国性的矿产资源供求分析，确定石墨属于 21 世纪国民经济发展难以保证需求的矿种。由此，国家对我国石墨矿资源状况给予了特别的关注。我国工业和信息化部发布《石墨行业准入条件》，明确提出石墨是战略性非金属矿产品。石墨矿化学成分的准确测定对石墨矿的开发和应用具有非常重要的意义。

据文献调研，国外石墨矿化学成分测试与我们国家基本相似，但相对而言，国外应用大型仪器及仪器的自动化程度比我们国家的高。

经查询，国外未见有关用大型仪器测定石墨矿化学成分的类似标准方法的相关报道。

（2）试料分解方法选择

石墨的化学性质稳定，常温常压条件酸碱很难将其分解，需采用高温（1000℃）碱熔才能分解完全。石墨主要成分是碳，如果样品直接与熔剂混合后高温熔融，石墨因高温产生大量二氧化碳可致迸溅，

会造成样品损失。一般情况下，应预先将样品灼烧除碳再进行碱熔分解。使用贵金属铂坩埚在高温灼烧阶段，石墨易产生火焰，造成铂坩埚的损坏。瓷坩埚对灼烧后的灰分有粘附，导致样品损耗。使用铁、瓷、高铝材质的坩埚碱熔容易发生坩埚部分熔解，导致样品中引入被测元素。有方法在不同的阶段使用不同材质的坩埚，如高温灼烧时采用瓷坩埚，碱熔时更换为铂坩埚，以此减少铂坩埚的使用时间，避免坩埚的损毁及样品的损失。本文选用铂坩埚，先在铂坩埚底部铺垫一层碳酸钾后灼烧石墨样品，样品灼烧后直接在原坩埚中用碳酸钠碱熔，盐酸提取，用 ICP-AES 法可同时测定石墨中 8 种常量元素（硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰、磷）。

本研究项目选用铂坩埚，首先在铂坩埚底部铺垫碳酸钾后灼烧石墨样品，避免对铂坩埚的损害；样品灼烧后直接在原坩埚中用碳酸钠碱熔，样品基本无损失；然后将铂坩埚置于聚四氟乙烯烧杯中加入稀盐酸提取碱熔物提取，用 ICP-AES 法同时测定石墨中的 8 种常量元素：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰、磷。

（3）坩埚材质的确定

石墨样品不经高温灼烧直接碱熔时，产生大量二氧化碳气体，易致样品迸溅，因此石墨样品需进行灼烧除去样品中的碳。非金属矿物和岩石化学分析方法（JC/T 1021.5-2007）中使用瓷坩埚灼烧石墨，灼烧后的样品直接在瓷坩埚中进行碱熔分解，瓷坩埚部分分解，引入大量被测元素（如硅、铝）等影响测定，故灼烧后的残渣需转移到金属坩埚中再进行碱熔。使用铂坩埚灼烧，在高温产生发亮的火焰，有

可能侵蚀铂坩埚；选择常见的高铝坩埚易引入大量铝离子，影响测定；银、铁等金属坩埚，熔点低，不能满足灼烧石墨需要的温度。所以坩埚选择既要考虑坩埚材质的熔点，又要考虑碱熔时坩埚是否部分分解，引入干扰离子影响测定。

铂坩埚熔点高（1772 °C），满足灼烧石墨的温度，同时碱熔时溶解的微量铂并不影响硅铝钙镁铁磷锰的测定。本文通过试验选择如下灼烧方法：在铂坩埚底部铺垫一层试剂，将样品置于铂坩埚底部中间部位，进行高温灼烧。尽量避免石墨高温产生发亮的火焰与铂坩埚直接接触，灼烧后在同一坩埚中加入碳酸钠熔剂进行碱熔，省去了前处理过程中转换坩埚所造成的样品损失。本方法铂金坩埚体积为 25 mL。

（4）称样量及定容体积

石墨样品包括低碳(固定碳含量为 50.0 %~80.0 %)、中碳(固定碳含量为 80.0 %~94.0 %)及高碳(固定碳含量：94.0 %~99.9 %)样品，灼烧后灰分的含量范围较宽，称量样大会增加灼烧时间和增加熔剂用量，导致测定样品溶液离子浓度超过 1 %，易堵塞雾化器；称样量太少，有的元素达不到检出限。本文选择不同含量石墨样品对称样量做了试验，经比对确定称样量。结果显示石墨样品在 850 °C 灼烧时间小于 3 h 时，样品灼烧不完全；当灼烧时间达到 4 h 时，样品全部呈灰分状态存在，熔融酸化后溶液澄清。低碳及中碳石墨样品称取 0.1000 g、0.2500 g、0.5000 g 按 1.3 节方法处理后定容 250 mL，高碳石墨样品称取 0.1000 g、0.2500 g、0.5000 g、1.000 g 处理后定容 100 mL，

均可满足检测要求。在实际应用时根据具体被测元素含量及检出限调整称样量及定容体积。结果比对见表 2-1。

表2-1不同称样量的结果比对

石墨样品	低、中碳				高碳			
定容体积(mL)	250				100			
称样量(g)	0.1000	0.2500	0.5000	1.0000	0.1000	0.2500	0.5000	1.0000
灼烧时间(h)	1.5	2.5	3.0	≥4.0	1.5	2.5	3.0	≥4.0
被测液澄清状况	澄清	澄清	澄清	轻微混浊	澄清	澄清	澄清	澄清

根据方法检出限，考虑被测元素是否准确检出，本文确定了在实际应用时根据具体被测元素含量调整称样量。最终确定称样量和溶液体积。

(5) 灼烧及碱熔熔剂的确定及用量

铂坩埚底部铺垫的熔剂，熔点要高于灼烧石墨的温度（850℃），否则灼烧时熔剂融化易包裹样品，引起样品迸溅，而且碱熔后熔融物应易于提取。文献试验了几种常用的熔剂：氢氧化钠(钾)、过氧化钠、焦硫酸钾、偏硼酸锂、碳酸锂-硼酸、碳酸钠、碳酸钾。其中氢氧化钠(钾)、过氧化钠、焦硫酸钾的熔点均在 700℃ 以下。偏硼酸锂、碳酸锂-硼酸碱熔后难以提取。碳酸钠熔点（854℃）稍低，灼烧时，部分熔化后包裹试样，使灼烧时间增长；碳酸钾熔点（891℃）满足灼烧石墨需要的温度，灼烧石墨样品后，碳酸钾试剂呈灰色，对样品无

包裹，样品灼烧完全，碱熔后易于提取。因此本文选用碳酸钾铺垫坩埚底部进行灼烧，即加入 0.5 g 碳酸钾。

灼烧完成后，由于灰分组成复杂，酸很难将其完全溶解，且无法准确测定样品中的 SiO_2 ，碳酸钠碱熔可使样品分解完全，但易引入大量基体，影响后续对待测元素的测试。所以，熔剂的用量也是本文研究的内容。熔剂的用量既要考虑样品溶解完全，又要考虑被测溶液盐类的浓度，含盐量过高，易导致雾化器堵塞及等离子体熄灭等情况发生。文献介绍样品与熔剂比例为 1:5，本文实验了采用 25 mL 铂坩埚，底部铺垫一层粉状 K_2CO_3 约为 0.50 g，在此基础上，本文实验了碳酸钠的用量，如表 3 所示：

表 2-2 不同熔剂用量熔样效果比对

碳酸钠用量(g)	0.30	0.50	0.80	1.00	>2.00
被测液状况	混浊有沉淀	轻微混浊	溶液澄清	溶液澄清	溶液澄清
等离子体状况	—	—	正常	正常	不稳定

一般样品与熔剂比例为 1:5。本文在确定称样量为 0.25 g，坩埚底部铺垫粉状碳酸钾为 0.50 g 的基础上，对碳酸钠的用量进行了实验。结果表明，碳酸钠的用量为 0.30 g、0.50 g 时，溶液浑浊；碳酸钠的用量达到 0.80 g 时，溶液澄清且等离子体稳定；碳酸钠用量大于 2.00 g 时，溶液中盐类的浓度大于 1%，溶液澄清但等离子体不稳定，影响测试结果。在保证样品分解完全的前提下，被测溶液盐类的浓度应尽量低，最终确定碳酸钠的用量为 0.80 g。

表2-3 熔剂量和定容体积

按国标 石墨分类	灼烧后残渣 的含量范围 (%)	称取的石墨 样品质量 (g)	熔剂质量 (g)	定容体积 (mL)
高碳石墨	1~6	0.5000~1.0000	0.8	100
中碳石墨	7~20	0.2500~0.5000	1.3	250
低碳石墨	20~50	0.1000~0.2500	1.3	250

(6) 仪器工作条件

ProdigyXP 电感耦合高频等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, 美国利曼公司), 采用中阶梯光栅分光系统, 电荷注入检测器(CID), 可拆卸式三层石英同心炬管, 高效旋流雾化室, 垂直观测方式。仪器工作条件见表 2-4。

表 2-4 ICP-AES 仪器工作参数

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
RF 功率	1150 W	曝光时间	15 s
冷却气 (Ar) 流量	19.0 L/min	提升时间	25 s
辅助气 (Ar) 流量	0.3 L/min	重复测量次数	2 次
雾化气 (Ar) 压力	0.262 MPa	垂直观测高度	15 mm
蠕动泵泵速	1.2 mL/min		

(7) 分析谱线的选择、干扰的影响及消除

本项目研究方法在选定仪器最佳工作条件下, 经过对样品溶液的多次扫描, 对硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰、磷的单一元素标准溶液扫描, 对每一元素在其它7种元素不同的测定波长处所产生的强度进行了观察。选用波长213.618nm测定P₂O₅, Cu有光谱干扰。一般情况下, 石墨矿中Cu含量较低, 测定最高结果为100μg/g, 大部分样品远低于此值, 对于石墨矿中P含量, 其干扰可忽略。通过对试验结果的研究比较, 8种元素选择了较为灵敏、背景低、检出限低、信噪比高、干扰小的谱线作为待测元素的分析谱线, 本方法选择的各元素的最佳分析

谱线及背景校正模式见表2-5。

在选定的待测元素分析谱线中,受光谱干扰比较明显的谱线,通过扫描被测元素单标溶液、被测元素混标溶液及样品溶液,确定各元素分析谱线峰两侧适宜的扣背景点位置,见表 2-5,通过仪器自带 iTEVA 软件的扣背景程序扣除背景,消除光谱干扰。

表2-5 元素测定波长和背景校正

元素	分析谱线 (nm)	背景校正
SiO ₂	251.611	左右
Al ₂ O ₃	396.152	左右
CaO	317.933	左右
MgO	280.270	左右
Fe ₂ O ₃	259.940	左右
TiO ₂	336.122	左右
MnO	257.610	左右
P ₂ O ₅	213.618	左

本方法在测定过程中主要存在的干扰为光谱干扰和非光谱基体干扰。对于光谱干扰的消除,应用仪器谱图功能做谱线轮廓图,对每一元素在其它 7 种元素不同的测定波长处所产生的强度进行了观察,比较各条谱线的谱图背景形状和强度值,谱线附近的干扰及背景影响情况及测定过程的稳定性,最终选择较为灵敏、背景低、检出限低、干扰小的谱线作为待测元素的分析谱线,并确定了相应的左右扣背景位置,通过仪器自带扣背景功能扣除背景。对于非光谱的基体干扰,可通过降低可溶盐浓度及样品与配制的标准系列进行基体匹配来消除。在碱熔样品溶液中,存在大量熔剂。因此在灵敏度允许的前提下,定容体积尽可能大。

(8) 方法线性范围

通过干扰探讨试验可选出各个元素的分析谱线,同时建立相应的标准曲线,得出各个元素的标准曲线线性回归方程、相关系数和线性范围,结果显示 Si、Al、Fe 在 0~120 $\mu\text{g/mL}$ 、Ca、Mg 在 0~120 $\mu\text{g/mL}$ 、Ti、Mn、P 在 0~50 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内呈线性,相关系数均在 0.9993~1.0000 之间。

(9) 方法检出限及测定范围

按分析手续处理流程空白 12 份并测定。计算分析结果的标准偏差 s ,同时考虑稀释因子 1000,以 $3s$ 为方法检出限,方法检出限为 13~228 $\mu\text{g/g}$ (表 2-6)。本方法检出限可满足生产和科研的分析要求。

表 2-6 元素分析线和方法的检出限

元素	分析谱线 (nm)	%		标准偏差 s	% 检出限 3s
		测定值(n=12)	平均值		
Al ₂ O ₃	396.152	-0.0017 -0.0024 -0.0017 -0.0021 -0.0023 -0.0021 -0.0037 -0.0020 -0.0037 -0.0027 0.0022 0.0026	-0.0016	0.0020	0.0060
CaO	317.933	0.014 0.012 0.015 0.011 0.015 0.016 0.015 0.018 0.015 0.018 0.012 0.014	0.015	0.0022	0.0066
MgO	280.270	0.0019 0.0014 0.0014 0.0014 0.0013 0.0014 0.0014 0.0024 0.0030 0.0021 0.0013 0.00075	0.0016	0.00061	0.0018
Fe ₂ O ₃	259.940	-0.0036 -0.0073 -0.0072 0.0048 -0.0098 0.0074 0.0029 -0.0043 -0.0059 -0.0051 -0.0089 0.0084	0.011	0.0020	0.0060
TiO ₂	336.122	0.00041 -0.00047 -0.00038 -0.00051 -0.00048 -0.00058 -0.00050 -0.00043 0.00038 -0.00034 0.00041 0.00050	-0.00017	0.00044	0.0013
MnO	257.610	0.00021 0.00017 -0.00018 -0.00027 -0.00036 -0.00040 -0.00035 -0.00023 -0.00033 -0.00052 0.0016 0.00038	-0.000025	0.00058	0.0017

元素	分析谱线 (nm)	%		标准偏差 s	% 检出限 3s
		测定值(n=12)	平均值		
P ₂ O ₅	213.618	0.0030 0.0037 -0.0073 -0.0083 0.0073 0.0049 0.0026 0.0083 0.0022 0.013 0.00094 -0.0079	0.0019	0.0067	0.020
SiO ₂	251.611	0.020 0.024 0.024 0.031 0.0095 0.015 0.018 0.0065 0.0083 0.0095 0.016 0.014	0.016	0.0075	0.023

方法检出限：全流程空白溶液（0.2500 克样品定容 250mL）12 次测定结果的 3 倍标准偏差。

测定范围

测定下限：

10s 为测定下限（HJ168 规定：4 倍的检出限，相当于：2.602*4=10.4s）。

表 2-7 元素测定范围

元素	分析检出限%	测定范围%	元素	分析检出限%	测定范围%
Si	0.011	0.037-30	Fe	0.0036	0.012-12
Al	0.0032	0.011-12	Ti	0.00078	0.0026-5.0
Ca	0.0047	0.016-12	Mn	0.0013	0.0043-5.0
Mg	0.0011	0.0037-12	P	0.0087	0.029-5.0

测定上限：Si 按校准溶液最高点推算：按称取 0.1000g，定容 250mL。

Si: $250\text{mL} \times 120\mu\text{g/mL} \times 10^{-4} / 0.1000\text{g} = 30\%$ 。

Fe、Al、Ca、Mg 按校准溶液最高点推算：按称取 0.2500g，定容 250mL。

Fe、Al、Ca、Mg: $250\text{mL} \times 120\mu\text{g/mL} \times 10^{-4} / 0.2500\text{g} = 12.0\%$ 。

Ti、Mn、P 按校准溶液最高点推算：按称取 0.2500g，定容 250mL。

Ti、Mn、P: $250\text{mL} \times 50\mu\text{g/mL} \times 10^{-4} / 0.2500\text{g} = 5.0\%$ 。

(10) 方法准确度、精密度和回收率

为考察该方法的准确度,采用光谱纯石墨粉和国家一级标准物质 GBW07105 (岩石成分标准物质)按称样质量比为“3:2”和“4:1”的比例分别称取 0.2500 g,配制两个验证样品 Z-1 和 Z-2,独立处理和测定 3 次,取其平均值,验证样品中 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃、TiO₂、MnO、P₂O₅含量与实际石墨矿样品相近。由于光谱纯石墨中灰分含量在 10 μg/g 以下,灼烧后石墨样品中这 8 种元素含量已经很低,所以两个验证样品 Z-1 和 Z-2 参考值以 GBW 07105 的标准值为主。测定值以 GBW 07105 的实际称样量计算。

石墨矿国家一级标准物质 GBW03120 按本法分析步骤独立处理并测定 12 次,计算其相对误差和相对标准偏差,验证样品 Z-1 和 Z-2 独立处理并测定 12 次,计算相对标准偏差,结果见表 2-8,可以看出测定值与参考值相符,方法准确度小于 8.00%,精密度为 0.7%~7.2%。表明本法有较好的准确度和精密度。

表 2-8 方法准确度和精密度

标准物质 编号	元素	含量 (%)		相对误差 (%)	RSD (%)
		标准值 (参考值)	测定值		
GBW03120 (石墨矿)	SiO ₂	10.34	10.40	0.58	2.4
	Al ₂ O ₃	5.60	5.66	1.07	0.8
	CaO	0.74	0.75	1.35	3.1
	MgO	0.50	0.54	8.00	1.7
	Fe ₂ O ₃	1.48	1.46	-1.35	0.9
	TiO ₂	0.55	0.56	1.82	1.0
	MnO	0.022	0.021	-4.55	3.9
	P ₂ O ₅	0.16	0.15	-6.25	7.2
Z-1	SiO ₂	44.64	44.61	-0.06	1.7

标准物质 编号	元素	含量 (%)		相对误差 (%)	RSD (%)
		标准值 (参考值)	测定值		
	Al ₂ O ₃	13.83	13.76	-0.49	1.4
	CaO	8.81	8.88	0.82	3.1
	MgO	7.77	7.69	-1.00	2.6
	Fe ₂ O ₃	13.40	13.37	-0.20	2.5
	TiO ₂	2.37	2.39	0.91	1.8
	MnO	0.169	0.17	-1.16	2.9
	P ₂ O ₅	0.95	0.94	3.34	6.1
Z-2	SiO ₂	44.64	44.60	-0.09	1.6
	Al ₂ O ₃	13.83	13.76	-0.48	0.7
	CaO	8.81	8.91	1.09	3.0
	MgO	7.77	7.83	0.75	3.7
	Fe ₂ O ₃	13.40	13.62	1.67	1.8
	TiO ₂	2.37	2.44	3.01	1.8
	MnO	0.169	0.16	-3.23	4.4
P ₂ O ₅	0.95	0.97	3.00	6.0	

用GBW03120（石墨矿）和鳞片石墨样品Y-2进行全流程加标回收率实验，按1.3节方法前处理。高纯物质作为标准物质在样品灼烧前加入，其中部分高纯物质直接称取定量固体加入，含量低的成分配制成溶液分取后在铂坩锅中蒸干加入，标准加入量与样品待测元素含量接近，验证该法的准确性，得出各元素的加标回收率为90.50%~105.0%（表2-9）。本方法可以满足石墨分析质量要求。

表 2-9 加标回收率

元素	GBW 03120				Y-2			
	标准值 (%)	加标量 (%)	加标 后测 定值	回收 率 (%)	本底 值(%)	加标 量 (%)	加标 后测 定值 (%)	回收 率 (%)
SiO ₂	10.34	10.00	19.39	90.50	3.23	3.50	6.62	96.86
Al ₂ O ₃	5.60	6.00	11.22	93.67	1.09	1.50	2.4	91.33
CaO	0.74	1.00	1.696	95.60	0.37	0.50	0.833	92.60
MgO	0.50	1.00	1.436	93.60	0.67	1.00	1.704	103.4
Fe ₂ O ₃	1.48	2.00	3.580	105.0	1.15	1.50	2.56	94.00
TiO ₂	0.55	1.00	1.461	91.10	0.015	0.03	0.044	96.67

元素	GBW 03120				Y-2			
	标准值 (%)	加标量 (%)	加标后测定值	回收率 (%)	本底值 (%)	加标量 (%)	加标后测定值 (%)	回收率 (%)
MnO	0.022	0.04	0.0603	95.75	0.0078	0.015	0.023	101.3
P ₂ O ₅	0.16	0.20	0.352	96.00	0.043	0.050	0.0893	92.60

2.主要内容论据（试验、统计数据）

方法精密度协作试验

（1）方法精密度协作试验样品的选择

所选精密度协作试验样品要保证均匀，为节约成本，项目没有单独制备协作试验样品，而是从已发布的标准物质中选取；考虑方法的检出限及测定范围，选择不同含量水平的试验样品不少于 6 件。

方法精密度协作试验的样品由河北省地质实验测试中心统一选择和准备。

本方法选择的试样样品 6 个，分别为国内四个，GBW03118-GBW03120、GBW(E)-070030；国外两个，蒙古国 MONGOLIA Graphite“CGL003”，加拿大 Canada CDN-GR-2。

（2）方法精密度、准确度试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T6379.4-2006《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 6379.4-2006）的要求，邀请了 8 家实验室依据提供的标准分析方法草案，对上述标准物质分别进行 4 次独立测定。样品全部以密码的形式分发到参加精密度协作试验的实验

室。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限和再现性限。

(3) 方法精密度协作试验数据统计分析

采用国家地质实验测试中心开发的“地质分析标准方法信息管理系统”对 9 家实验室提供的精密度协作试验数据进行统计分析，二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷 8 元素分析精密度协作实验数据汇总分别见表 2-8-1、2-8-2、2-8-3、2-8-4、2-8-5、2-8-6、2-8-7、2-8-8。实验室测定 8 元素的单元平均值分别见表 2-8-9、2-8-10、2-8-11、2-8-12、2-8-13、2-8-14、2-8-15、2-8-16。标准差分别见表 2-9-1、2-9-2、2-9-3、2-9-4、2-9-5、2-9-6、2-9-7、2-9-8。9 家实验室分别为：

- 1.陕西省地质矿产实验研究所（国土资源部西安矿产资源监督检测中心）；
- 2.河南省岩石矿物测试中心（国土资源部郑州矿产资源监督检测中心）；
- 3.山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）；
- 4.山西省岩矿测试应用研究所（国土资源部太原矿产资源监督检测中心）；
- 5.冶金一局测试中心中国冶金地质总局第一地质勘查院测试中心；
- 6.新疆地质测试研究中心（国土资源部新疆矿产资源监督检测中心）；
- 7.黑龙江省地质矿产测试应用研究所（国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心）；
- 8.江苏省地质调查院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）；
- 9.天津地质矿产测试中心

协作实验样品编号代表的实际样品编号是：1，GBW03118；2，GBW03119；3，GBW03120；4，GBW（E）070030；5，CGL003；6，

CDN-GR-2。以盲样形式发出。

表 2-8-1 二氧化硅精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
实验室编号	测定值					
1	49.80	49.62	10.34	61.18	52.24	57.60
	49.66	49.54	10.30	61.14	52.22	57.59
	49.76	49.54	10.32	61.16	52.22	57.62
	49.70	49.63	10.32	61.19	52.20	57.62
2	50.08	48.92	9.98	60.90	52.65	57.96
	49.84	48.96	10.01	61.00	52.53	57.85
	49.90	48.81	9.99	61.02	52.49	57.84
	49.95	48.93	9.99	60.95	52.55	57.90
3	50.71	50.42	10.65	61.09	52.17	57.60
	50.52	49.55	10.43	61.06	52.22	57.55
	50.66	49.63	10.56	61.13	52.21	57.62
	50.68	49.78	10.53	60.98	52.16	57.53
4	50.01	49.42	10.60	60.92	52.45	57.79
	49.92	49.50	10.40	60.97	52.54	57.86
	49.89	49.48	10.50	61.03	52.48	57.74
	49.92	49.47	10.41	61.08	52.59	57.83
5	49.36	48.78	10.25	60.94	52.54	57.74
	49.70	49.17	10.22	60.65	52.10	57.32
	49.41	49.37	9.96	61.04	52.10	57.15
	49.83	49.76	10.13	61.24	52.49	57.45
6	50.00	49.55	10.44	60.75	52.16	57.01
	49.87	49.83	10.41	61.06	52.13	57.31
	50.53	49.00	10.30	61.42	52.50	57.20
	50.09	49.52	10.32	61.46	52.25	56.81
7	49.72	49.29	10.51	61.36	52.12	57.91
	49.91	49.45	10.46	61.49	52.20	57.89
	49.73	49.41	10.41	61.41	52.18	57.94
	49.92	49.41	10.46	61.44	52.15	57.86
8	49.62	49.38	10.66	61.02	52.39	57.77
	50.39	49.13	10.71	60.81	51.88	57.83
	49.68	49.35	10.58	60.41	52.28	57.26
	49.87	49.59	10.39	61.86	52.59	57.81
9	50.02	50.51	10.47	60.59	52.39	58.47
	49.88	48.24	10.39	60.89	52.25	58.84

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
实验室编号	测定值					
	49.16	49.69	10.47	59.59	52.05	56.87
	49.63	48.49	10.36	59.39	52.34	56.01

表 2-8-2 氧化铝精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90
实验室编号	测定值					
1	13.28	13.54	5.42	11.42	9.84	7.81
	13.26	13.58	5.40	11.42	9.90	7.81
	13.26	13.59	5.40	11.44	9.91	7.83
	13.27	13.56	5.39	11.46	9.90	7.83
2	13.14	13.26	5.71	11.81	9.57	8.32
	13.01	13.33	5.79	11.76	9.67	8.36
	13.08	13.39	5.84	11.99	9.64	8.27
	13.08	13.34	5.77	11.85	9.63	8.30
3	12.95	12.98	5.67	11.42	9.36	8.04
	13.02	13.01	5.67	11.42	9.32	8.00
	12.97	13.02	5.62	11.41	9.32	7.90
	12.93	13.02	5.63	11.43	9.33	7.92
4	12.94	13.11	5.65	11.41	9.11	7.72
	12.89	13.16	5.60	11.43	9.13	7.80
	12.85	13.09	5.70	11.50	9.12	7.75
	12.97	13.05	5.67	11.53	9.14	7.74
5	13.32	13.19	5.71	11.18	9.17	8.08
	13.40	12.88	5.73	11.56	9.49	7.96
	13.18	13.18	5.61	11.37	9.25	8.06
	12.93	12.86	5.65	11.63	9.18	7.81
6	13.02	12.90	5.69	11.63	9.37	7.89
	12.96	12.74	5.65	11.72	9.31	7.81
	13.31	12.75	5.52	11.90	9.24	7.95
	13.12	12.71	5.60	11.80	9.27	7.87
7	12.90	13.02	5.64	11.47	9.30	7.90
	13.05	13.01	5.63	11.51	9.28	7.95
	13.00	13.11	5.66	11.60	9.38	8.01
	13.06	13.12	5.64	11.62	9.34	7.99
8	13.06	13.21	5.59	11.46	9.51	8.28
	12.97	13.15	5.78	11.54	9.52	8.27
	13.19	13.09	5.80	11.56	9.30	8.30

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
	13.17	13.31	5.76	11.41	9.30	7.90
9	12.95	12.94	5.50	11.35	9.20	7.93
	12.79	12.96	5.38	11.60	8.95	7.94
	12.89	13.06	5.67	11.41	9.26	8.02
	12.87	13.09	5.78	11.66	9.81	8.08

表 2-8-3 氧化钙精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60
实验室编号	测定值					
1	9.26	5.37	0.750	0.743	6.92	11.28
	9.25	5.40	0.716	0.744	6.98	11.32
	9.27	5.41	0.741	0.746	6.89	11.34
	9.27	5.38	0.733	0.746	6.90	11.30
2	9.10	5.19	0.724	0.749	6.80	11.39
	9.18	5.29	0.721	0.738	6.76	11.30
	9.22	5.34	0.728	0.754	6.81	11.32
	9.25	5.26	0.717	0.742	6.83	11.45
3	9.33	5.49	0.700	0.67	7.03	11.69
	9.41	5.26	0.750	0.72	7.02	11.45
	9.38	5.33	0.710	0.75	7.01	11.83
	9.37	5.36	0.720	0.73	7.05	11.62
4	9.28	5.32	0.713	0.741	6.67	11.51
	9.25	5.36	0.732	0.759	6.88	11.57
	9.30	5.34	0.724	0.747	6.81	11.54
	9.26	5.35	0.719	0.739	6.68	11.60
5	9.37	5.17	0.709	0.714	6.70	11.64
	9.37	5.31	0.710	0.706	6.94	11.61
	9.23	5.26	0.697	0.687	6.76	11.72
	9.11	5.17	0.692	0.707	6.82	11.47
6	9.55	5.32	0.722	0.755	7.08	11.62
	9.48	5.36	0.731	0.766	7.02	11.41
	9.48	5.29	0.722	0.770	6.99	11.92
	9.49	5.30	0.730	0.765	7.00	11.61
7	9.41	5.28	0.772	0.799	6.67	11.56
	9.31	5.24	0.737	0.778	6.64	11.45
	9.32	5.37	0.732	0.770	6.62	11.42
	9.39	5.29	0.740	0.762	6.65	11.45

8	9.42	5.64	0.781	0.829	6.98	11.92
	9.49	5.61	0.754	0.833	7.09	11.72
	9.77	5.54	0.774	0.776	6.87	11.82
	9.49	5.60	0.790	0.772	6.97	11.62
9	9.26	5.26	0.724	0.758	7.05	11.52
	9.33	5.20	0.758	0.729	7.06	11.82
	9.33	5.34	0.716	0.713	7.03	12.08
	9.29	5.29	0.771	0.728	6.99	11.16

表 2-8-4 氧化镁元素精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
实验室编号	测定值					
1	6.06	5.28	0.473	1.09	1.88	1.86
	6.06	5.32	0.456	1.08	1.90	1.87
	6.06	5.34	0.476	1.08	1.91	1.89
	6.06	5.30	0.466	1.08	1.88	1.90
2	5.99	5.33	0.502	1.06	2.00	1.93
	5.96	5.27	0.484	1.08	2.04	1.91
	5.86	5.29	0.489	1.07	1.99	1.90
	5.78	5.21	0.483	1.04	2.02	1.93
3	6.43	5.42	0.540	1.08	2.03	1.96
	6.44	5.65	0.490	1.09	1.95	2.01
	6.43	5.52	0.510	1.07	2.05	1.98
	6.44	5.40	0.510	1.07	2.01	1.92
4	6.09	5.35	0.482	1.13	2.11	1.98
	6.10	5.39	0.487	1.15	2.10	1.98
	5.99	5.40	0.493	1.14	2.13	2.04
	6.00	5.43	0.496	1.10	2.12	2.05
5	6.16	5.27	0.476	1.02	1.99	1.94
	6.22	5.42	0.474	1.04	2.06	1.94
	6.16	5.41	0.466	1.03	2.01	1.96
	6.03	5.30	0.469	1.05	2.00	1.91
6	5.96	5.27	0.488	1.03	1.97	1.93
	5.92	5.28	0.488	1.03	1.95	1.91
	5.90	5.40	0.484	1.09	1.99	1.94
	5.88	5.32	0.492	1.05	1.97	1.92
7	6.06	5.31	0.505	1.03	2.01	1.96
	6.18	5.44	0.503	1.11	2.02	2.01

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
实验室编号	测定值					
	6.02	5.31	0.511	1.06	2.03	2.07
	6.12	5.31	0.485	1.10	2.03	1.96
8	6.04	5.55	0.526	1.11	2.12	2.08
	6.16	5.54	0.545	1.10	2.05	2.03
	6.25	5.59	0.518	1.14	2.14	2.07
	6.17	5.49	0.505	1.14	2.16	2.03
9	6.18	5.29	0.491	1.05	1.98	1.98
	6.15	5.25	0.496	1.09	1.89	1.87
	5.98	5.42	0.498	1.04	1.95	1.95
	6.01	5.25	0.498	1.04	1.85	1.86

表 2-8-5 三氧化二铁精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
实验室编号	测定值					
1	6.58	7.00	1.42	5.44	3.64	3.26
	6.60	7.00	1.43	5.36	3.64	3.26
	6.59	7.02	1.44	5.40	3.66	3.29
	6.58	7.02	1.42	5.38	3.64	3.26
2	6.75	6.86	1.47	5.76	3.69	3.41
	6.66	6.82	1.48	5.79	3.70	3.42
	6.72	6.91	1.49	5.71	3.68	3.45
	6.72	6.90	1.48	5.78	3.72	3.47
3	6.71	7.24	1.43	5.41	3.44	3.20
	6.61	7.30	1.42	5.44	3.49	3.20
	6.68	7.26	1.41	5.41	3.43	3.25
	6.65	7.28	1.42	5.42	3.48	3.31
4	6.70	6.95	1.45	5.78	3.73	3.44
	6.68	6.89	1.47	5.73	3.79	3.48
	6.64	6.90	1.48	5.69	3.75	3.52
	6.72	6.97	1.50	5.75	3.78	3.49
5	6.77	6.74	1.44	5.65	3.74	3.35
	6.79	6.93	1.43	5.55	3.77	3.28
	6.74	6.90	1.41	5.50	3.75	3.37
	6.51	6.66	1.38	5.53	3.64	3.23
6	6.86	6.89	1.46	5.77	3.53	3.41
	6.80	6.89	1.45	5.69	3.51	3.35
	6.78	7.01	1.37	5.81	3.52	3.28

	6.79	6.96	1.41	5.73	3.50	3.30
7	6.81	6.98	1.48	5.50	3.75	3.32
	6.81	6.88	1.42	5.46	3.76	3.41
	6.68	6.92	1.52	5.49	3.79	3.43
	6.62	6.87	1.45	5.45	3.73	3.30
8	6.76	7.13	1.53	5.70	3.70	3.34
	6.78	7.26	1.61	5.86	3.80	3.29
	6.87	7.08	1.44	5.85	3.67	3.41
	6.81	7.06	1.44	5.73	3.78	3.25
9	6.69	7.05	1.48	5.75	3.51	3.35
	6.65	6.93	1.47	5.66	3.46	3.26
	6.76	6.65	1.42	5.71	3.54	3.52
	6.65	7.01	1.44	5.66	3.55	3.17

表 2-8-6 二氧化钛精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30
实验室编号	测定值					
1	0.562	0.634	0.552	0.910	0.560	0.303
	0.569	0.638	0.552	0.907	0.556	0.308
	0.566	0.638	0.552	0.908	0.556	0.307
	0.566	0.634	0.552	0.910	0.554	0.310
2	0.571	0.626	0.556	0.898	0.519	0.342
	0.564	0.611	0.548	0.922	0.532	0.334
	0.572	0.620	0.562	0.891	0.512	0.344
	0.567	0.614	0.567	0.897	0.508	0.332
3	0.570	0.670	0.620	0.890	0.520	0.340
	0.560	0.690	0.570	0.910	0.540	0.340
	0.560	0.680	0.610	0.860	0.510	0.300
	0.570	0.690	0.580	0.880	0.520	0.320
4	0.570	0.665	0.529	0.911	0.551	0.341
	0.573	0.667	0.533	0.905	0.548	0.338
	0.580	0.666	0.549	0.908	0.543	0.340
	0.582	0.670	0.552	0.915	0.535	0.335
5	0.568	0.620	0.551	0.829	0.525	0.338
	0.571	0.637	0.553	0.845	0.529	0.336
	0.573	0.632	0.544	0.834	0.536	0.339
	0.545	0.610	0.546	0.860	0.520	0.324
6	0.582	0.639	0.549	0.863	0.539	0.347
	0.574	0.625	0.550	0.878	0.556	0.350
	0.608	0.663	0.545	0.877	0.575	0.345
	0.584	0.645	0.542	0.874	0.565	0.352
7	0.583	0.650	0.543	0.885	0.539	0.346
	0.592	0.657	0.558	0.874	0.532	0.344
	0.574	0.653	0.550	0.879	0.536	0.350

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30
实验室编号	测定值					
	0.573	0.654	0.527	0.885	0.544	0.341
8	0.558	0.640	0.572	0.932	0.581	0.300
	0.560	0.652	0.581	0.962	0.588	0.343
	0.616	0.686	0.572	0.920	0.528	0.332
	0.607	0.689	0.567	0.876	0.548	0.346
9	0.548	0.634	0.518	0.886	0.574	0.306
	0.595	0.657	0.571	0.883	0.565	0.309
	0.577	0.632	0.545	0.886	0.567	0.307
	0.566	0.622	0.540	0.884	0.564	0.313

表 2-8-7 氧化锰精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.084	0.054	0.022	0.5	0.03	<0.1
实验室编号	测定值					
1	0.089	0.056	0.022	0.505	0.029	0.035
	0.088	0.056	0.022	0.507	0.030	0.035
	0.088	0.056	0.022	0.508	0.030	0.036
	0.088	0.056	0.022	0.508	0.029	0.035
2	0.0853	0.0554	0.0218	0.502	0.0267	0.0333
	0.0844	0.0543	0.0220	0.510	0.0289	0.0342
	0.0856	0.0552	0.0214	0.521	0.0278	0.0338
	0.0847	0.0547	0.0223	0.508	0.0272	0.0341
3	0.089	0.062	0.026	0.51	0.029	0.039
	0.091	0.060	0.029	0.49	0.033	0.040
	0.089	0.061	0.028	0.50	0.030	0.043
	0.090	0.062	0.027	0.51	0.031	0.041
4	0.0828	0.0518	0.0213	0.518	0.0276	0.0326
	0.0835	0.0527	0.0216	0.514	0.0278	0.0325
	0.0831	0.0530	0.0209	0.509	0.0273	0.0332
	0.0827	0.0525	0.0210	0.506	0.0274	0.0330
5	0.0857	0.0542	0.0222	0.496	0.0294	0.0334
	0.0872	0.0535	0.0222	0.510	0.0278	0.0322
	0.0855	0.0541	0.0221	0.502	0.0290	0.0326
	0.0827	0.0506	0.0219	0.508	0.0273	0.0305
6	0.0903	0.0580	0.0223	0.557	0.0292	0.0332
	0.0900	0.0563	0.0227	0.543	0.0287	0.0340
	0.0931	0.0551	0.0224	0.558	0.0290	0.0307

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.084	0.054	0.022	0.5	0.03	<0.1
实验室编号	测定值					
	0.0920	0.0561	0.0224	0.551	0.0284	0.0323
7	0.0874	0.0539	0.0230	0.507	0.0292	0.0323
	0.0844	0.0543	0.0231	0.480	0.0309	0.0331
	0.0838	0.0537	0.0233	0.502	0.0306	0.0330
	0.0874	0.0548	0.0228	0.516	0.0296	0.0328
8	0.0861	0.0576	0.0241	0.551	0.0326	0.0330
	0.0857	0.0574	0.0249	0.552	0.0321	0.0316
	0.0877	0.0568	0.0230	0.521	0.0276	0.0348
	0.0865	0.0560	0.0224	0.514	0.0286	0.0333
9	0.083	0.053	0.025	0.493	0.034	0.038
	0.085	0.056	0.024	0.491	0.031	0.035
	0.086	0.050	0.021	0.502	0.027	0.031
	0.087	0.054	0.023	0.495	0.025	0.032

表 2-8-8 五氧化二磷精密度协作实验数据汇总表

单位：%

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
实验室编号	测定值					
1	0.130	0.146	0.170	0.096	0.101	0.318
	0.130	0.146	0.170	0.096	0.102	0.321
	0.130	0.147	0.171	0.096	0.102	0.319
	0.130	0.146	0.171	0.096	0.100	0.316
2	0.134	0.144	0.167	0.0854	0.0952	0.289
	0.128	0.139	0.178	0.0870	0.0938	0.281
	0.136	0.151	0.174	0.0863	0.0941	0.289
	0.132	0.150	0.182	0.0878	0.0956	0.288
3	0.130	0.150	0.190	0.100	0.110	0.290
	0.130	0.150	0.190	0.0900	0.0900	0.310
	0.130	0.160	0.190	0.100	0.100	0.270
	0.130	0.160	0.190	0.100	0.100	0.270
4	0.108	0.120	0.156	0.101	0.106	0.278
	0.109	0.125	0.153	0.104	0.108	0.275
	0.117	0.129	0.164	0.0994	0.112	0.288
	0.118	0.131	0.162	0.0998	0.104	0.286
5	0.140	0.145	0.175	0.0852	0.0946	0.311
	0.126	0.142	0.179	0.0860	0.0933	0.310

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
标准值	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
实验室编号	测定值					
	0.126	0.140	0.172	0.0829	0.0987	0.312
	0.126	0.137	0.156	0.0888	0.0943	0.316
6	0.118	0.135	0.166	0.0802	0.0923	0.287
	0.119	0.136	0.165	0.0820	0.0922	0.294
	0.129	0.145	0.163	0.0812	0.102	0.274
	0.129	0.135	0.165	0.0814	0.0943	0.281
7	0.145	0.150	0.170	0.0991	0.100	0.315
	0.135	0.152	0.175	0.100	0.0973	0.324
	0.144	0.143	0.172	0.0951	0.100	0.314
	0.128	0.162	0.160	0.0902	0.105	0.309
8	0.122	0.131	0.173	0.0955	0.0951	0.340
	0.123	0.134	0.152	0.0953	0.0959	0.330
	0.122	0.116	0.163	0.0963	0.0890	0.313
	0.124	0.124	0.150	0.0987	0.0897	0.305
9	0.125	0.137	0.157	0.091	0.095	0.327
	0.129	0.139	0.161	0.092	0.098	0.296
	0.123	0.141	0.154	0.093	0.099	0.297
	0.128	0.134	0.157	0.094	0.106	0.303

表 2-8-9 测定实验室硅元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
1	49.73	49.58	10.32	61.17	52.22	57.61
2	49.94	48.91	9.99	60.97	52.56	57.89
3	50.64	49.85	10.54	61.07	52.19	57.58
4	49.94	49.47	10.48	61.00	52.52	57.81
5	49.58	49.27	10.14	60.97	52.31	57.42
6	50.12	49.48	10.37	61.17	52.26	57.08
7	49.82	49.39	10.46	61.43	52.16	57.90
8	49.89	49.36	10.59	61.03	52.29	57.67

9	49.67	49.23	10.42	60.12	52.26	57.55
平均值	49.93	49.39	10.37	60.99	52.31	57.61

表 2-8-10 测定实验室铝元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90
1	13.27	13.57	5.40	11.44	9.89	7.82
2	13.08	13.33	5.78	11.85	9.63	8.31
3	12.97	13.01	5.65	11.42	9.33	7.97
4	12.91	13.10	5.66	11.47	9.13	7.75
5	13.21	13.03	5.68	11.44	9.27	7.98
6	13.10	12.78	5.62	11.76	9.30	7.88
7	13.00	13.07	5.64	11.55	9.33	7.96
8	13.10	13.19	5.73	11.49	9.41	8.19
9	12.88	13.01	5.58	11.51	9.31	7.99
平均值	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98

表 2-8-11 测定实验室铁元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
1	6.59	7.01	1.43	5.40	3.65	3.27
2	6.71	6.87	1.48	5.76	3.70	3.44
3	6.66	7.27	1.42	5.42	3.46	3.24
4	6.69	6.93	1.48	5.74	3.76	3.48
5	6.70	6.81	1.42	5.56	3.73	3.31
6	6.81	6.94	1.42	5.75	3.52	3.34
7	6.73	6.91	1.47	5.48	3.76	3.37
8	6.81	7.13	1.51	5.79	3.74	3.32
9	6.69	6.91	1.45	5.70	3.52	3.33

平均值	6.71	6.98	1.45	5.62	3.65	3.34
-----	------	------	------	------	------	------

表 2-8-12 测定实验室钙元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60
1	9.26	5.39	0.74	0.75	6.92	11.31
2	9.19	5.27	0.72	0.75	6.80	11.37
3	9.37	5.36	0.72	0.72	7.03	11.65
4	9.27	5.34	0.72	0.75	6.76	11.56
5	9.27	5.23	0.70	0.70	6.81	11.61
6	9.50	5.32	0.73	0.76	7.02	11.64
7	9.36	5.30	0.75	0.78	6.65	11.47
8	9.54	5.60	0.78	0.80	6.98	11.77
9	9.30	5.27	0.74	0.73	7.03	11.65
平均值	9.34	5.34	0.73	0.75	6.89	11.56

2-8-13 测定实验室镁元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
1	6.06	5.31	0.47	1.08	1.89	1.88
2	5.90	5.28	0.49	1.06	2.01	1.92
3	6.44	5.50	0.51	1.08	2.01	1.97
4	6.05	5.39	0.49	1.13	2.12	2.01
5	6.14	5.35	0.47	1.04	2.02	1.94
6	5.92	5.32	0.49	1.05	1.97	1.93
7	6.10	5.34	0.50	1.08	2.02	2.00
8	6.16	5.54	0.52	1.12	2.12	2.05
9	6.08	5.30	0.50	1.06	1.92	1.92

平均值	6.09	5.37	0.49	1.08	2.01	1.96
-----	------	------	------	------	------	------

表 2-8-14 测定实验室钛元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30
1	0.57	0.64	0.55	0.91	0.56	0.31
2	0.57	0.62	0.56	0.90	0.52	0.34
3	0.57	0.68	0.60	0.89	0.52	0.33
4	0.58	0.67	0.54	0.91	0.54	0.34
5	0.56	0.63	0.55	0.84	0.53	0.33
6	0.59	0.64	0.55	0.87	0.56	0.35
7	0.58	0.65	0.54	0.88	0.54	0.35
8	0.59	0.67	0.57	0.92	0.56	0.33
9	0.57	0.64	0.54	0.89	0.57	0.31
平均值	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33

表 2-8-15 测定实验室磷元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
1	0.13	0.15	0.17	0.096	0.10	0.32
2	0.13	0.15	0.18	0.087	0.095	0.29
3	0.13	0.16	0.19	0.098	0.10	0.29
4	0.11	0.13	0.16	0.10	0.11	0.28
5	0.13	0.14	0.17	0.086	0.095	0.31
6	0.12	0.14	0.17	0.081	0.095	0.28
7	0.14	0.15	0.17	0.096	0.10	0.32
8	0.12	0.13	0.16	0.096	0.092	0.32

实验室编号	水平 j					
	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
9	0.13	0.14	0.16	0.092	0.10	0.31
平均值	0.13	0.14	0.17	0.093	0.099	0.30

表 2-8-16 测定实验室锰元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	0.084	0.054	0.022	0.5	0.03	
1	0.088	0.056	0.022	0.51	0.030	0.035
2	0.085	0.055	0.022	0.51	0.028	0.034
3	0.09	0.061		0.50	0.031	0.041
4	0.083	0.053	0.021	0.51	0.028	0.033
5	0.086	0.053	0.022	0.50	0.028	0.032
6	0.091	0.056	0.022	0.55	0.029	0.032
7	0.085	0.054	0.023	0.50	0.030	0.033
8	0.087	0.057	0.024	0.53	0.030	0.033
9	0.085	0.053	0.023	0.50	0.029	0.034
平均值	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034

表 2-9-1 关于实验室测定硅元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.062	0.049	0.016	0.022	0.016	0.015
2	0.10	0.066	0.013	0.054	0.068	0.055
3	0.084	0.40	0.091	0.064	0.029	0.042
4	0.052	0.034	0.093	0.070	0.062	0.052
5	0.23	0.41	0.13	0.25	0.24	0.25
6	0.29	0.35	0.068	0.33	0.17	0.22
7	0.11	0.069	0.041	0.054	0.035	0.034
8	0.35	0.19	0.14	0.61	0.30	0.27

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
9	0.38	1.06	0.056	0.733	0.15	1.34

表 2-9-2 关于实验室测定铝元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.010	0.022	0.013	0.019	0.032	0.012
2	0.053	0.054	0.054	0.099	0.042	0.038
3	0.039	0.019	0.026	0.0080	0.019	0.066
4	0.053	0.046	0.042	0.057	0.013	0.034
5	0.21	0.18	0.055	0.20	0.15	0.12
6	0.15	0.085	0.073	0.12	0.056	0.058
7	0.073	0.058	0.013	0.072	0.044	0.049
8	0.10	0.094	0.096	0.070	0.12	0.19
9	0.066	0.074	0.18	0.15	0.36	0.071

表 2-9-3 关于实验室测定铁元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.010	0.012	0.010	0.034	0.01	0.015
2	0.038	0.041	0.0080	0.036	0.017	0.028
3	0.043	0.026	0.0080	0.014	0.029	0.052
4	0.034	0.039	0.021	0.038	0.028	0.033
5	0.13	0.13	0.026	0.065	0.058	0.064
6	0.036	0.059	0.041	0.052	0.013	0.058
7	0.096	0.050	0.043	0.024	0.025	0.065
8	0.048	0.090	0.082	0.082	0.062	0.069
9	0.052	0.18	0.028	0.044	0.040	0.15

表 2-9-4 关于实验室测定钙元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.010	0.018	0.014	0.0020	0.040	0.026
2	0.065	0.063	0.0050	0.0070	0.029	0.069

3	0.033	0.096	0.022	0.034	0.017	0.16
4	0.022	0.017	0.0080	0.0090	0.10	0.039
5	0.12	0.069	0.0090	0.012	0.10	0.10
6	0.034	0.031	0.0050	0.0060	0.040	0.21
7	0.050	0.054	0.018	0.016	0.021	0.062
8	0.16	0.042	0.015	0.033	0.090	0.13
9	0.034	0.059	0.026	0.019	0.031	0.40

表 2-9-5 关于实验室测定镁元素的单元标准差

协作样品 编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.00	0.026	0.0090	0.0050	0.015	0.018
2	0.096	0.050	0.0090	0.017	0.022	0.015
3	0.0060	0.11	0.021	0.010	0.043	0.038
4	0.058	0.033	0.0060	0.022	0.013	0.038
5	0.080	0.076	0.0050	0.013	0.031	0.021
6	0.034	0.059	0.0030	0.028	0.016	0.013
7	0.070	0.065	0.011	0.037	0.010	0.052
8	0.087	0.041	0.017	0.021	0.048	0.026
9	0.10	0.081	0.0030	0.024	0.059	0.059

表 2-9-6 关于实验室测定钛元素的单元标准差

协作样品 编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.0030	0.0020	0.00	0.0020	0.0030	0.0030
2	0.0040	0.0070	0.0080	0.014	0.011	0.0060
3	0.0060	0.010	0.024	0.021	0.013	0.019
4	0.0060	0.0020	0.011	0.0040	0.0070	0.0030
5	0.013	0.012	0.0040	0.014	0.0070	0.0070
6	0.015	0.016	0.0040	0.0070	0.015	0.0030
7	0.0090	0.0030	0.013	0.0050	0.0050	0.0040
8	0.031	0.024	0.0060	0.036	0.028	0.021

9	0.020	0.015	0.022	0.0020	0.0050	0.0030
---	-------	-------	-------	--------	--------	--------

表 2-9-7 关于实验室测定磷元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.00	0.0010	0.0010	0.00	0.0010	0.0020
2	0.0030	0.0060	0.0060	0.0010	0.0010	0.0040
3	0.00	0.0060	0.00	0.0050	0.0080	0.019
4	0.0050	0.0050	0.0050	0.0020	0.0030	0.0060
5	0.0070	0.0030	0.010	0.0020	0.0020	0.0030
6	0.0060	0.0050	0.0010	0.0010	0.0050	0.0090
7	0.0080	0.0080	0.0060	0.0030	0.0030	0.0060
8	0.0010	0.0080	0.011	0.0010	0.0040	0.016
9	0.0030	0.0030	0.0030	0.0010	0.0050	0.015

表 2-9-8 关于实验室测定锰元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.0010	0.00	0.00	0.0010	0.0010	0.00
2	0.0010	0.0010	0.00	0.0080	0.0010	0.0010
3	0.0010	0.0010		0.0100	0.0020	0.0020
4	0.0010	0.0010	0.0000	0.0050	0.0010	0.00
5	0.0020	0.0020	0.0000	0.0060	0.0010	0.0010
6	0.0020	0.0010	0.0010	0.0070	0.00	0.0010
7	0.0020	0.0010	0.00	0.015	0.0010	0.0010
8	0.0010	0.0010	0.0010	0.020	0.0020	0.0010
9	0.0020	0.0020	0.0020	0.0050	0.0040	0.0030

通过 h 统计量、k 统计量、Grubbs、Cochron 检验，9 家实验室 6 个标准物质的检测结果剔除离群值。6 个石墨矿 8 个元素各实验室统计量见表 2-10-1~表 2-10-8，表 2-11-1~表 2-11-8，表 2-12-1~表 2-12-8，表 2-13-1~表 2-13-8，统计量图 2-1~图 2-8、图 2-9~

图 2-16。

表 2-10-1 硅元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	-0.62	0.74	-0.25	0.497	-0.62	-0.0090
2	0.054	-1.89	-1.95	-0.061	1.81	1.09
3	2.28	1.76	0.91	0.211	-0.84	-0.14
4	0.030	0.29	0.57	0.029	1.52	0.76
5	-1.12	-0.47	-1.18	-0.061	0.012	-0.76
6	0.63	0.32	0.00	0.511	-0.33	-2.06
7	-0.34	-0.0090	0.48	1.215	-1.04	1.13
8	-0.11	-0.12	1.13	0.099	-0.15	0.23
9	-0.81	-0.62	0.29	-2.44	-0.35	-0.24
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-2 铝元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	1.62	1.99	-2.22	-0.72	2.16	-0.94
2	0.16	0.94	1.33	1.97	1.01	1.89
3	-0.68	-0.50	0.10	-0.82	-0.29	-0.11
4	-1.11	-0.08	0.17	-0.51	-1.20	-1.33
5	1.16	-0.41	0.36	-0.72	-0.55	-0.034
6	0.35	-1.53	-0.21	1.39	-0.44	-0.60
7	-0.42	-0.24	0.06	0.02	-0.32	-0.12
8	0.31	0.31	0.91	-0.35	0.043	1.18
9	-1.39	-0.48	-0.51	-0.27	-0.41	0.05
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-3 铁元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	-1.78	0.24	-0.75	-1.42	-0.0090	-0.98
2	0.053	-0.72	0.88	0.89	0.43	1.24
3	-0.68	2.06	-0.99	-1.27	-1.57	-1.33

4	-0.35	-0.34	0.73	0.75	0.98	1.82
5	-0.09	-1.18	-1.14	-0.39	0.67	-0.46
6	1.44	-0.27	-0.91	0.83	-1.11	-0.10
7	0.31	-0.44	0.49	-0.92	0.94	0.29
8	1.41	1.10	1.66	1.05	0.77	-0.26
9	-0.31	-0.46	0.026	0.48	-1.11	-0.23
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-4 钙元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	-0.67	0.45	0.14	-0.11	0.25	-1.66
2	-1.32	-0.66	-0.47	-0.08	-0.63	-1.29
3	0.27	0.17	-0.59	-1.02	0.99	0.61
4	-0.59	0.01	-0.50	-0.06	-0.91	-0.01
5	-0.61	-1.05	-1.47	-1.48	-0.59	0.36
6	1.37	-0.22	-0.29	0.52	0.96	0.56
7	0.14	-0.43	0.63	0.96	-1.73	-0.59
8	1.74	2.37	2.07	1.80	0.64	1.44
9	-0.33	-0.64	0.49	-0.54	1.03	0.59
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-5 镁元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	-0.20	-0.65	-1.43	0.18	-1.51	-1.37
2	-1.24	-1.03	-0.21	-0.45	0.058	-0.70
3	2.19	1.39	1.08	0.026	0.025	0.20
4	-0.30	0.25	-0.21	1.68	1.40	1.01
5	0.32	-0.22	-1.23	-1.31	0.09	-0.34
6	-1.13	-0.57	-0.29	-0.84	-0.50	-0.56
7	0.021	-0.30	0.44	-0.052	0.19	0.78
8	0.40	1.88	1.70	1.44	1.43	1.73
9	-0.074	-0.73	0.14	-0.68	-1.19	-0.74

5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78
-------	------	------	------	------	------	------

表 2-10-6 钛元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	-0.91	-0.54	-0.21	0.78	0.70	-1.61
2	-0.60	-1.39	0.14	0.50	-1.42	0.50
3	-1.00	1.63	2.22	-0.20	-1.16	-0.38
4	0.28	0.91	-0.85	0.82	0.03	0.54
5	-1.08	-1.06	-0.41	-1.98	-0.89	0.25
6	1.50	-0.21	-0.53	-0.70	0.82	1.22
7	0.76	0.28	-0.64	-0.38	-0.33	1.00
8	1.30	0.90	0.98	1.35	0.96	-0.025
9	-0.26	-0.52	-0.70	-0.21	1.30	-1.49
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-7 磷元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.38	0.53	0.20	0.52	0.60	1.03
2	0.74	0.51	0.67	-0.90	-0.83	-0.87
3	0.38	1.39	2.12	0.75	0.33	-0.98
4	-2.02	-1.45	-0.95	1.29	1.96	-1.17
5	0.31	0.01	0.20	-1.04	-0.71	0.66
6	-0.50	-0.31	-0.36	-1.73	-0.71	-1.04
7	1.51	1.07	0.08	0.54	0.46	0.85
8	-0.64	-1.45	-0.87	0.59	-1.32	1.24
9	-0.15	-0.31	-1.09	-0.01	0.22	0.27
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-10-8 锰元素 h 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.60	0.22	-0.47	-0.34	0.31	0.41
2	-0.67	-0.25	-0.79	-0.16	-1.29	-0.16
3	1.19	2.21		-0.58	1.39	2.50
4	-1.36	-1.01	-1.42	-0.08	-1.42	-0.44
5	-0.48	-0.82	-0.47	-0.50	-0.67	-0.73
6	1.77	0.32	-0.16	2.13	-0.28	-0.63
7	-0.48	-0.44	0.79	-0.65	0.94	-0.54
8	0.011	0.60	1.42	1.16	0.94	-0.35
9	-0.58	-0.82	1.11	-0.98	0.091	-0.063
5%临界值	1.78	1.78	1.75	1.78	1.78	1.78

表 2-11-1 硅元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.28	0.12	0.19	0.063	0.11	0.03
2	0.47	0.16	0.15	0.15	0.45	0.12
3	0.38	0.93	1.08	0.18	0.19	0.09
4	0.24	0.08	1.11	0.20	0.41	0.11
5	1.03	0.96	1.55	0.70	1.58	0.53
6	1.30	0.82	0.81	0.95	1.10	0.47
7	0.50	0.16	0.49	0.16	0.23	0.072
8	1.59	0.44	1.67	1.75	1.96	0.58
9	1.72	2.50	0.67	2.10	0.99	2.85
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-2 铝元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.094	0.26	0.16	0.18	0.23	0.13

2	0.52	0.64	0.69	0.94	0.30	0.43
3	0.38	0.23	0.34	0.078	0.14	0.75
4	0.52	0.54	0.54	0.54	0.09	0.39
5	2.02	2.16	0.71	1.92	1.06	1.40
6	1.50	1.01	0.94	1.09	0.40	0.66
7	0.72	0.69	0.16	0.68	0.32	0.55
8	1.01	1.11	1.24	0.67	0.88	2.18
9	0.65	0.88	2.27	1.41	2.58	0.80
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-3 铁元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.15	0.13	0.26	0.72	0.28	0.22
2	0.59	0.48	0.22	0.75	0.47	0.40
3	0.67	0.30	0.22	0.30	0.82	0.75
4	0.53	0.45	0.56	0.80	0.76	0.48
5	2.03	1.49	0.72	1.38	1.61	0.93
6	0.56	0.68	1.11	1.09	0.36	0.83
7	1.49	0.58	1.15	0.50	0.69	0.93
8	0.75	1.04	2.21	1.73	1.73	0.99
9	0.81	2.09	0.74	0.92	1.12	2.15
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-4 钙元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.13	0.33	0.94	0.080	0.65	0.15
2	0.87	1.13	0.30	0.38	0.47	0.40
3	0.44	1.73	1.41	1.82	0.27	0.92
4	0.30	0.31	0.52	0.48	1.64	0.23
5	1.67	1.25	0.58	0.62	1.65	0.61
6	0.45	0.56	0.32	0.34	0.65	1.23
7	0.67	0.98	1.18	0.85	0.33	0.36
8	2.07	0.76	1.00	1.76	1.45	0.75

9	0.45	1.05	1.72	1.00	0.50	2.31
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-5 镁元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.00	0.39	0.82	0.23	0.46	0.52
2	1.40	0.76	0.80	0.79	0.67	0.43
3	0.084	1.74	1.89	0.44	1.31	1.08
4	0.84	0.50	0.57	1.00	0.39	1.08
5	1.17	1.16	0.42	0.60	0.94	0.59
6	0.50	0.90	0.30	1.31	0.50	0.37
7	1.02	0.99	1.03	1.71	0.29	1.50
8	1.26	0.62	1.54	0.95	1.45	0.76
9	1.45	1.22	0.30	1.10	1.77	1.70
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-6 钛元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.20	0.19	0.00	0.10	0.20	0.29
2	0.26	0.54	0.64	0.88	0.83	0.58
3	0.40	0.78	1.86	1.34	0.99	1.87
4	0.39	0.18	0.89	0.27	0.55	0.26
5	0.90	0.99	0.33	0.88	0.53	0.68
6	1.02	1.28	0.29	0.44	1.21	0.30
7	0.62	0.23	1.03	0.34	0.40	0.37
8	2.12	1.99	0.46	2.29	2.23	2.06
9	1.37	1.20	1.70	0.10	0.36	0.30
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-7 磷元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

1	0.00	0.093	0.10	0.00	0.23	0.20
2	0.73	1.05	1.05	0.39	0.21	0.37
3	0.00	1.08	0.00	1.92	1.99	1.81
4	1.11	0.91	0.84	0.80	0.83	0.59
5	1.49	0.63	1.65	0.94	0.58	0.25
6	1.30	0.91	0.21	0.29	1.13	0.81
7	1.71	1.47	1.07	1.72	0.78	0.59
8	0.20	1.50	1.75	0.60	0.87	1.50
9	0.59	0.56	0.47	0.50	1.13	1.37
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-8 锰元素 k 统计量检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.40	0.00	0.00	0.14	0.32	0.36
2	0.65	0.43	0.61	0.78	0.53	0.36
3	0.76	0.82		0.95	0.95	1.21
4	0.40	0.43	0.61	0.53	0.32	0.00
5	1.38	1.28	0.00	0.62	0.55	0.68
6	1.20	1.07	0.61	0.68	0.20	0.92
7	1.38	0.43	0.00	1.51	0.52	0.36
8	0.76	0.70	1.58	1.96	1.39	0.89
9	1.36	2.13	2.09	0.47	2.25	2.25
5%临界值	1.57	1.57	1.56	1.57	1.57	1.57

表 2-12-1 硅元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	2.28	1.76	1.13	1.22	1.81	1.13
G1:	1.12	1.89	1.95	2.44	1.04	2.06
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-2 铝元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Gp:	1.62	1.99	1.33	1.97	2.16	1.89
G1:	1.39	1.53	2.22	0.82	1.20	1.33
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-3 铁元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.44	2.06	1.66	1.05	0.98	1.82
G1:	1.78	1.18	1.14	1.42	1.57	1.33
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-4 钙元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.74	2.37	2.07	1.80	1.03	1.44
G1:	1.32	1.05	1.47	1.48	1.73	1.66
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-5 镁元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	2.19	1.88	1.70	1.68	1.43	1.73
G1:	1.24	1.03	1.43	1.31	1.51	1.37
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-6 钛元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.50	1.63	2.22	1.35	1.30	1.22
G1:	1.08	1.39	0.85	1.98	1.42	1.61
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-7 磷元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.51	1.39	2.12	1.29	1.96	1.24
G1:	2.02	1.45	1.09	1.73	1.32	1.17
1%临界值	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22

表 2-12-8 锰元素 Grubbs 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
Gp:	1.77	2.21	1.42	2.13	1.39	2.50
G1:	1.36	1.01	1.42	0.98	1.42	0.73
1%临界值	2.39	2.39	2.27	2.39	2.39	2.39
5%临界值	2.22	2.22	2.13	2.22	2.22	2.22

表 2-13-1 硅元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.33	0.70	0.31	0.49	0.43	0.90
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-2 铝元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.46	0.52	0.57	0.41	0.74	0.53
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-3 铁元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.46	0.48	0.54	0.33	0.33	0.51
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-4 钙元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.48	0.33	0.33	0.37	0.30	0.59
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-5 镁元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.23	0.34	0.40	0.33	0.35	0.32
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-6 钛元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.50	0.44	0.38	0.58	0.55	0.47
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-7 磷元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.33	0.25	0.34	0.41	0.44	0.36
1%临界值	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

表 2-13-8 锰元素 Cochran 检验计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
C	0.21	0.50	0.55	0.43	0.56	0.56
1%临界值	0.48	0.48	0.52	0.48	0.48	0.48
5%临界值	0.40	0.40	0.44	0.40	0.40	0.40

以试验室为组的曼德尔统计量图:

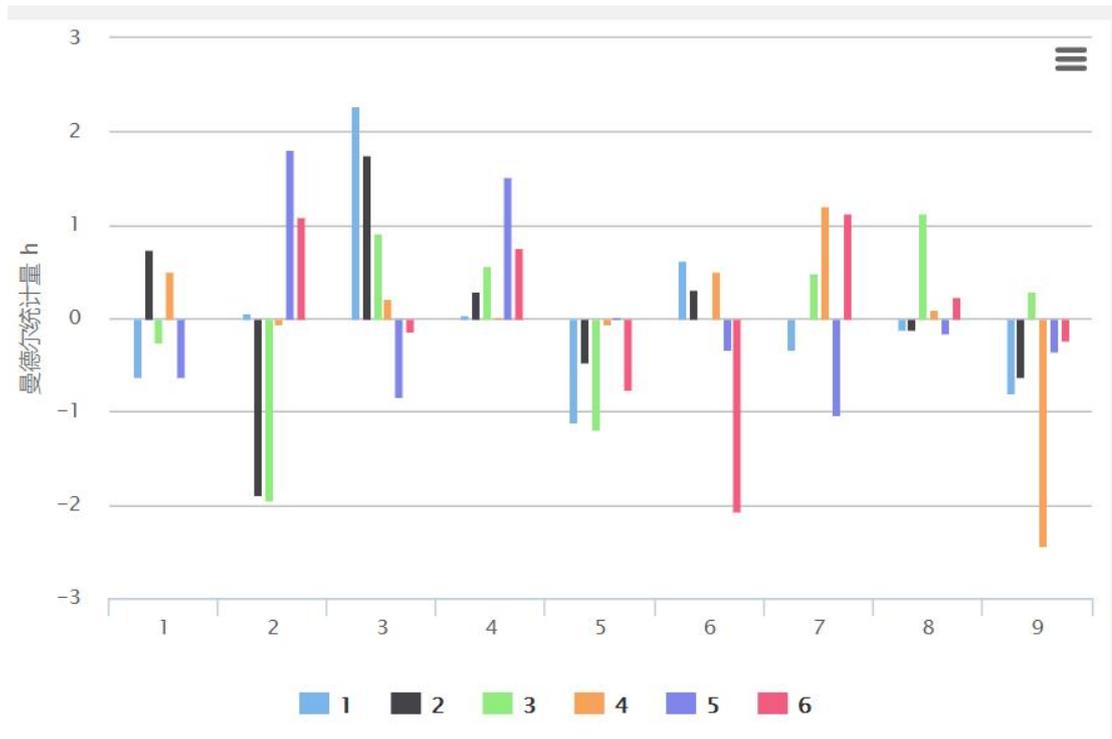


图 2-1 SiO₂ 的 h 统计量检验图

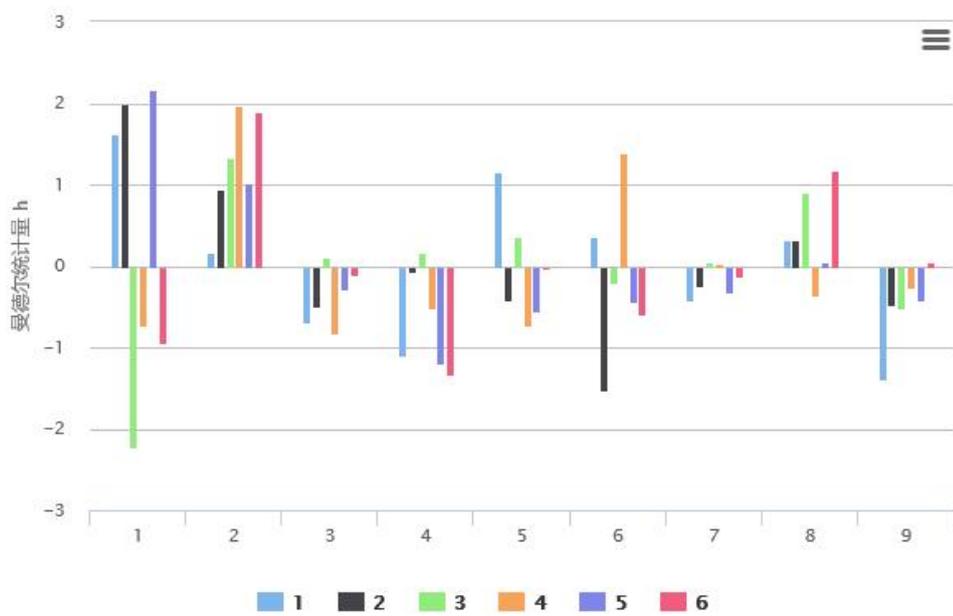


图 2-2 Al₂O₃ 的 h 统计量检验图

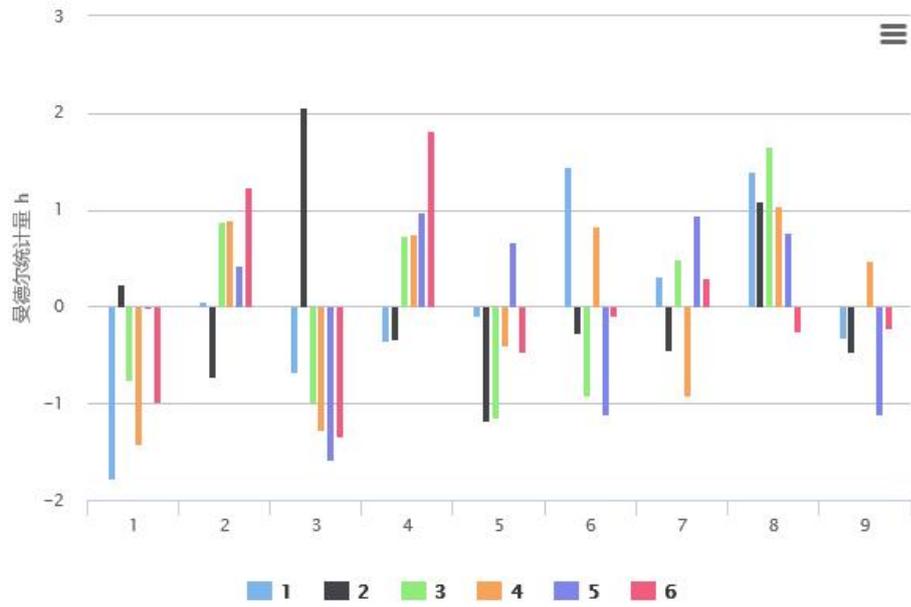


图 2-3 Fe₂O₃ 的 h 统计量检验图

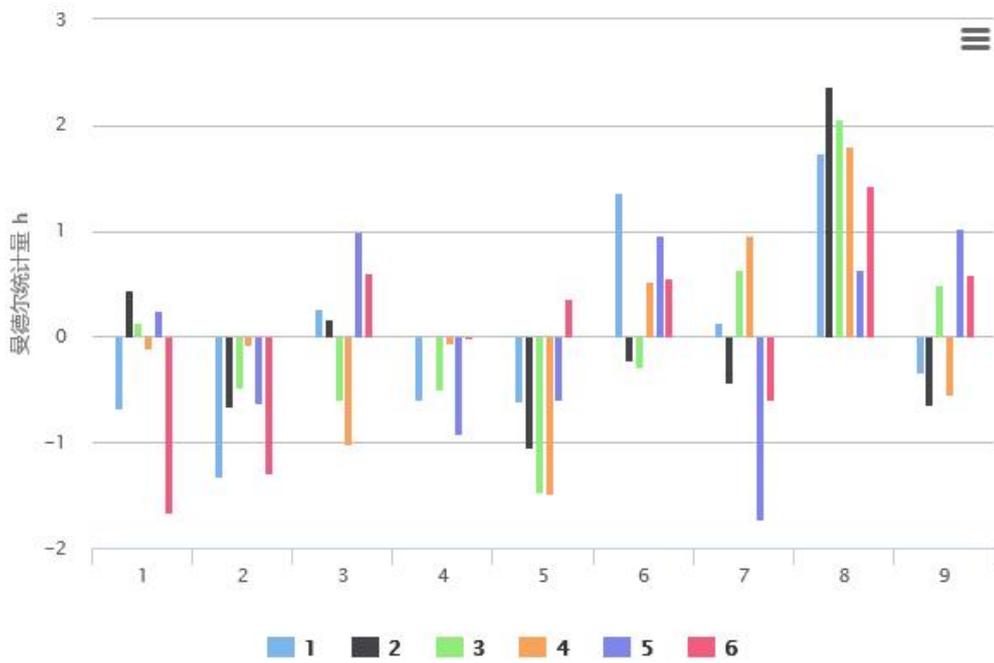


图 2-4 CaO 的 h 统计量检验图

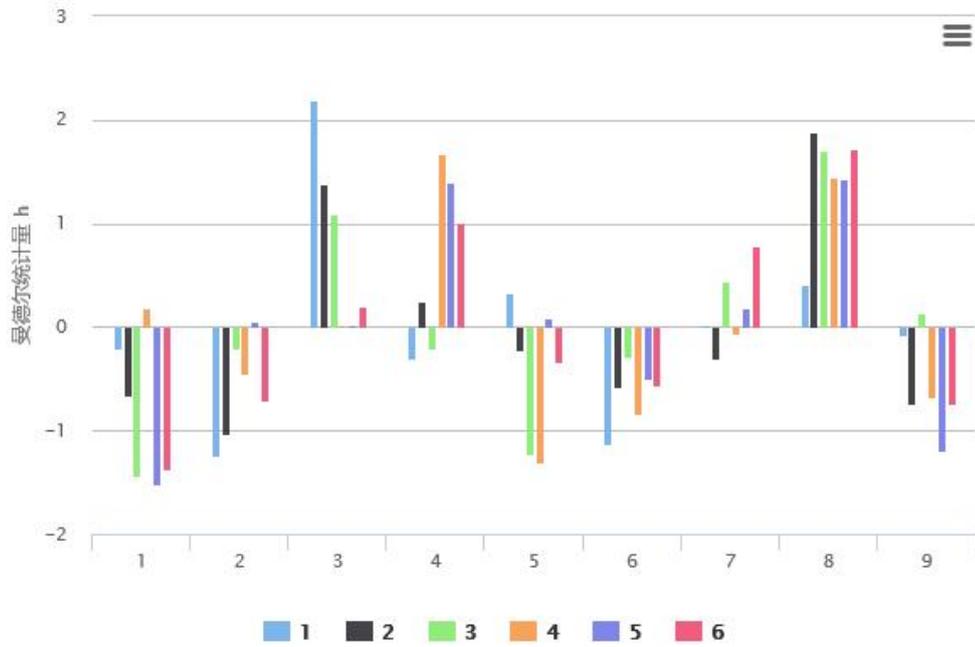


图 2-5 MgO 的 h 统计量检验图

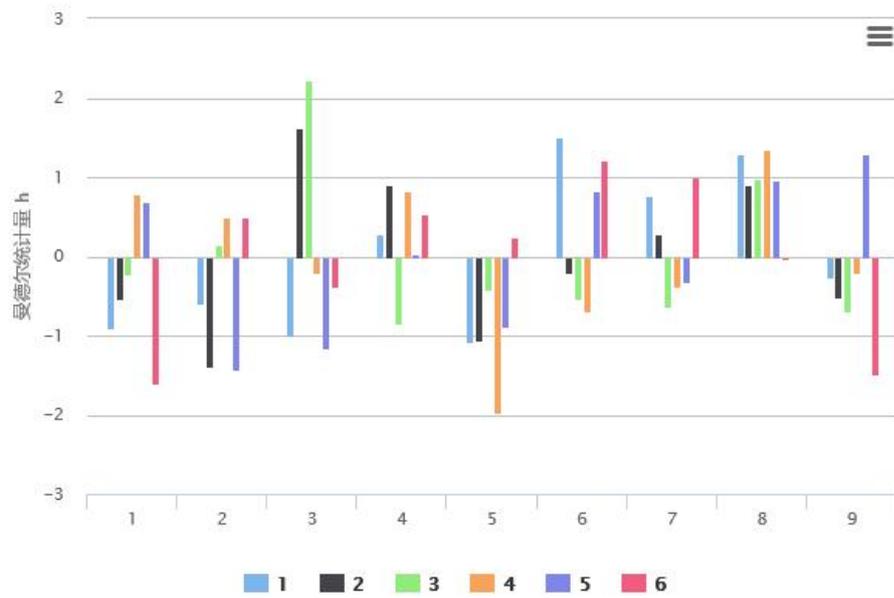


图 2-6 TiO₂ 的 h 统计量检验图

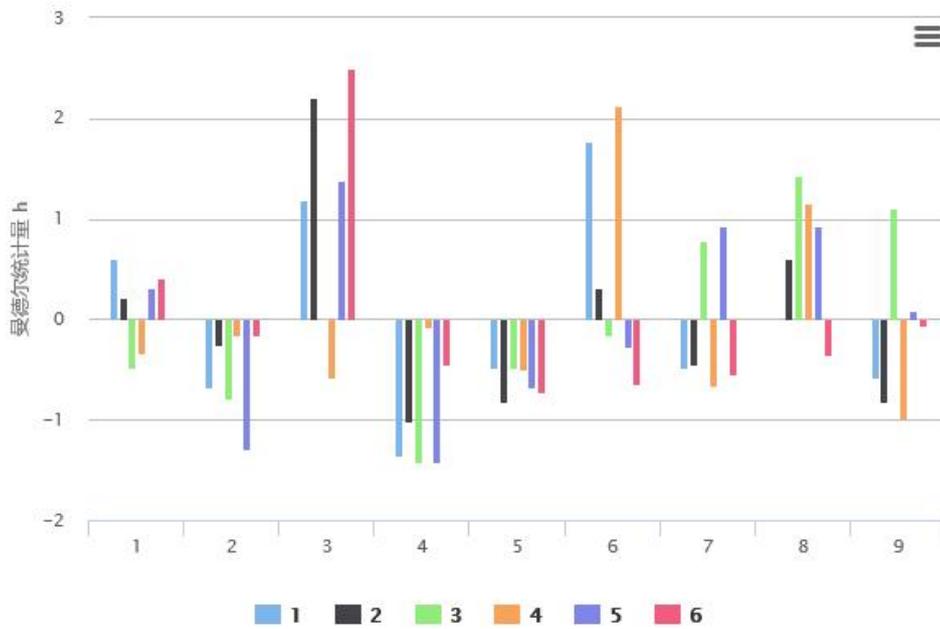


图 2-7 MnO 的 h 统计量检验图

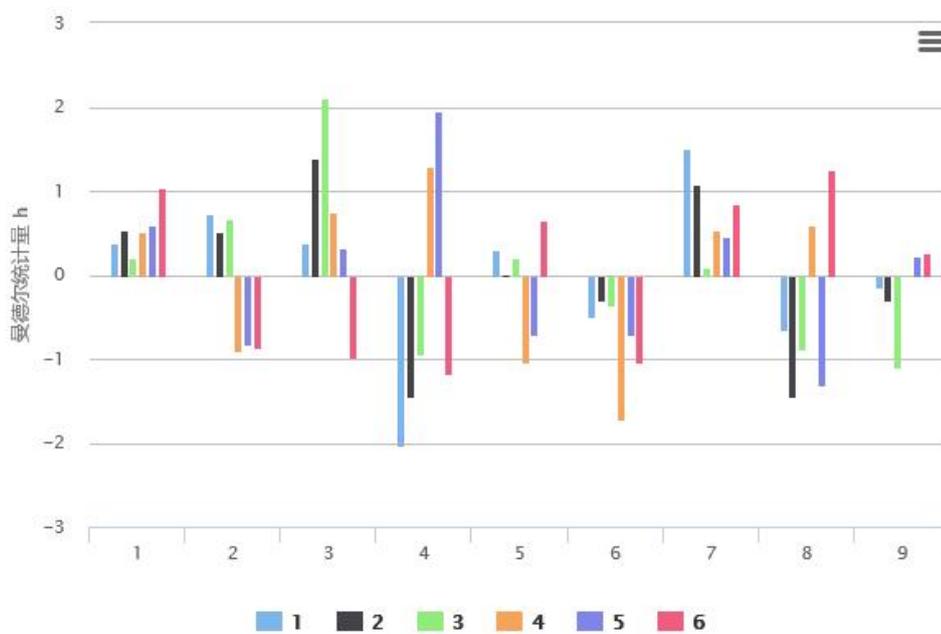


图 2-8 P₂O₅ 的 h 统计量检验图

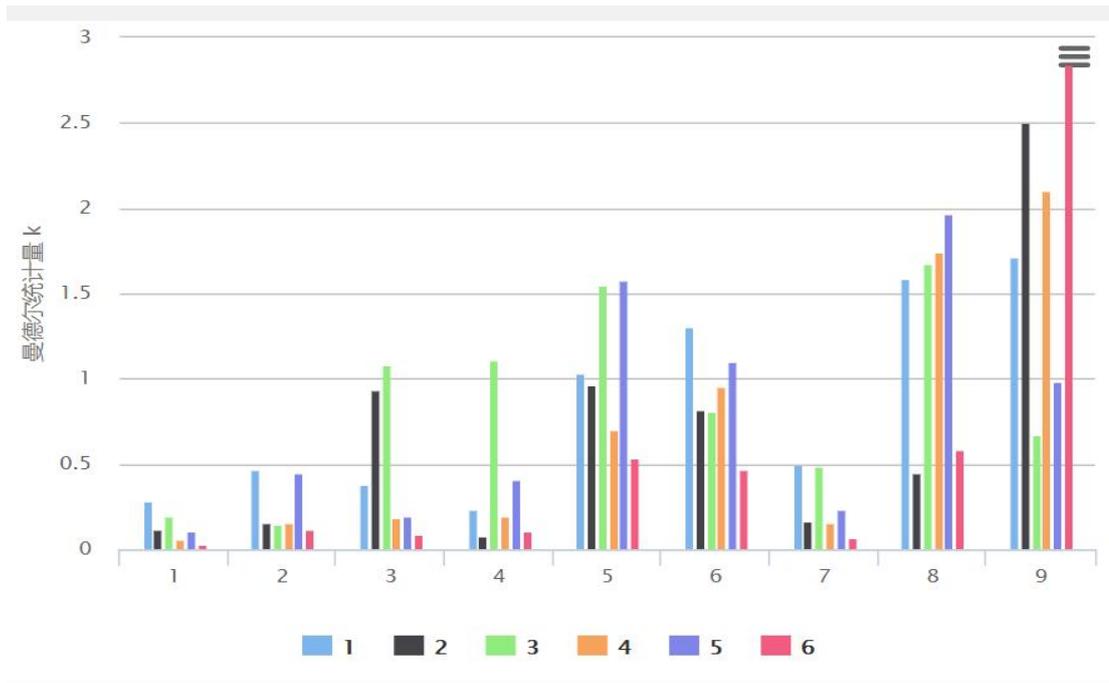


图 2-9 SiO₂ 的 k 统计量检验图

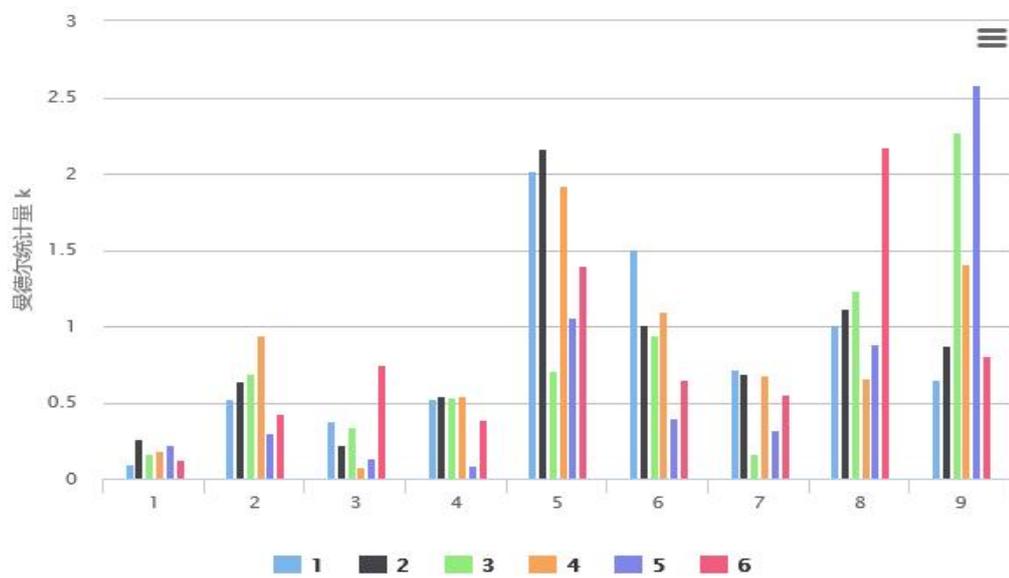


图 2-10 Al₂O₃ 的 k 统计量检验图

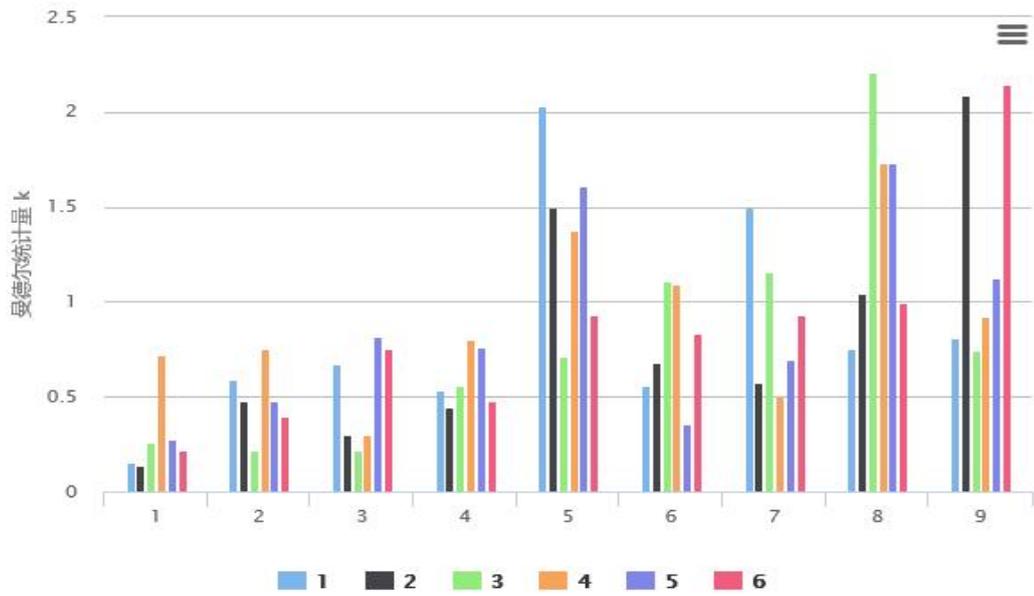


图 2-11 Fe₂O₃ 的 k 统计量检验图

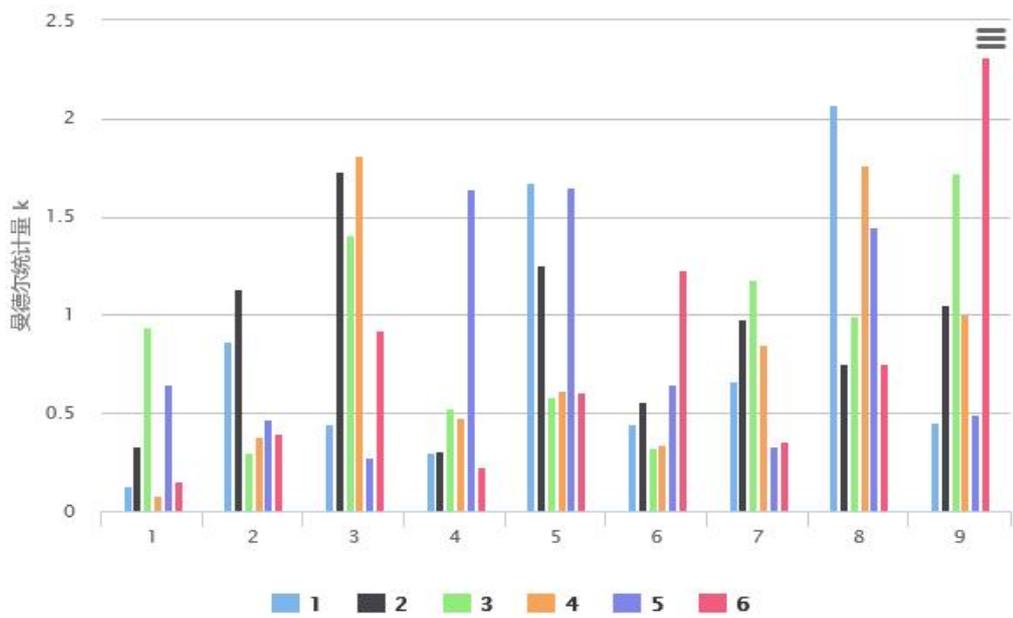


图 2-12 CaO 的 k 统计量检验图

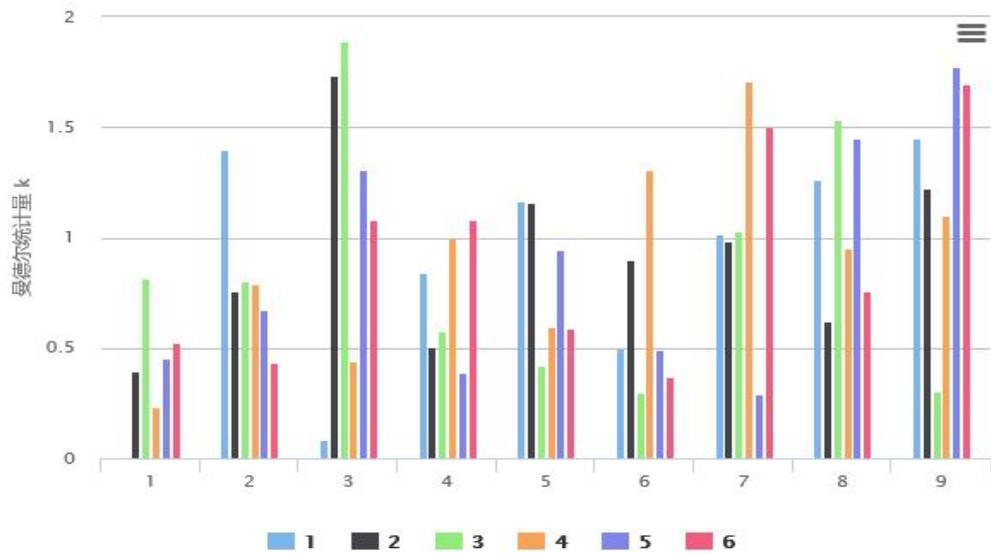


图 2-13 MgO 的 k 统计量检验图

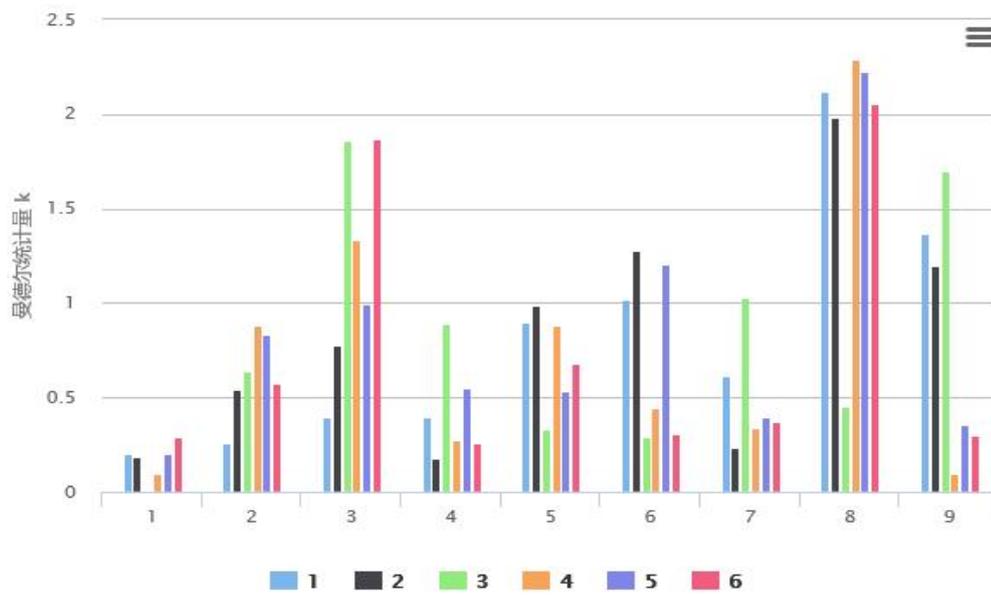


图 2-14 TiO₂ 的 k 统计量检验图

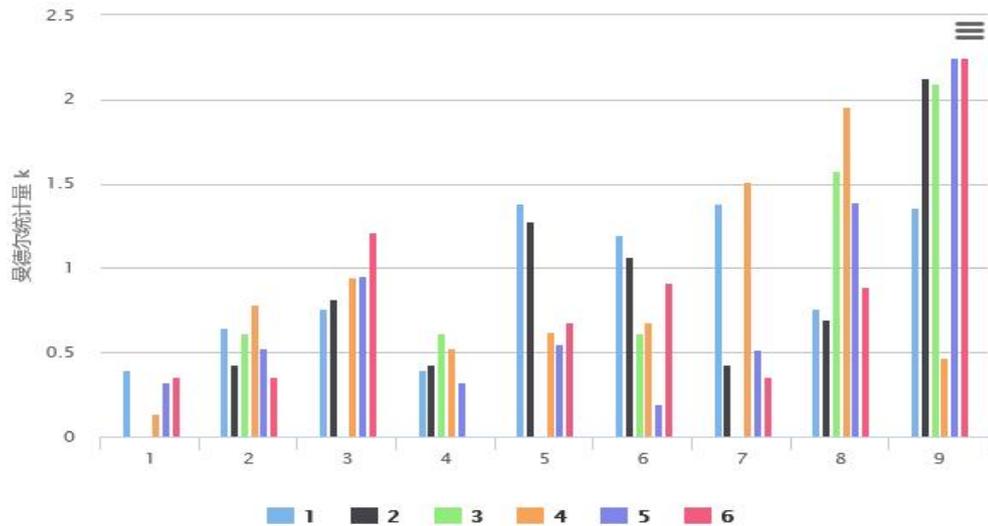


图 2-15 MnO 的 k 统计量检验图

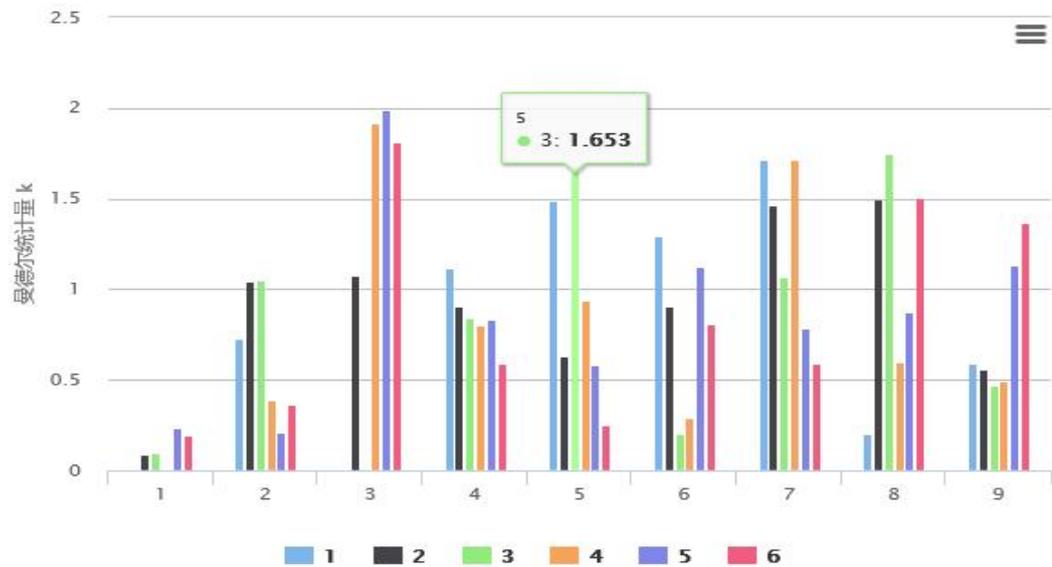


图 2-16 P₂O₅ 的 k 统计量检验图

(4) 方法重复性限与再现性限

石墨中 8 种元素分析方法的方法重复性限和再现性限以及分析方法的偏倚的统计分析结果分别见表 2-14-1~表 2-14-8；重复性和再现性计算结果分别见表 2-15-1~表 2-15-8。S_r、S_R 的相关性，通过加权回归，建立重复性限 r 和再现性限 R 与水平 m 的数学关系见表

2-16-1~表 2-16-8; m 与 r、R 的关系图分别见图 2-17~2-24。精密度统计结果见表 2-17-1~表 2-17-8。

表 2-14-1 二氧化硅量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	49.93	49.39	10.37	61.07	52.31	57.61
标准值 (μ) (%)	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
重复性标准差 (sr)	0.22	0.42	0.08	0.59	0.15	0.47
重复性变异系数 (%)	0.44	0.86	0.81	0.96	0.29	0.81
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.62	1.20	0.24	0.99	0.43	1.33
再现性标准差 (sR)	0.37	0.45	0.21	0.54	0.19	0.48
再现性变异系数 (%)	0.74	0.91	1.98	0.88	0.36	0.83
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	1.04	1.27	0.58	1.33	0.54	1.36
测量方法的偏倚 (δ)	0.086	0.052	0.027	0.16	0.11	0.11
$\delta - ASRa$	-0.17	-0.27	-0.11	-0.25	-0.03	-0.24
$\delta + ASRa$	0.34	0.38	0.17	0.56	0.24	0.46
相对误差 (RE) (%)	0.17	0.11	0.27	0.25	0.20	0.19
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-2 三氧化二铝量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (\bar{y}) (%)	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98
标准值 (μ) (%)	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90
重复性标准差 (sr)	0.10	0.084	0.078	0.11	0.14	0.088
重复性变异系数 (%)	0.78	0.64	1.39	0.91	1.49	1.10
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.29	0.24	0.22	0.30	0.40	0.25
再现性标准差 (sR)	0.16	0.24	0.13	0.18	0.26	0.19

再现性变异系数 (%)	1.21	1.80	2.22	1.56	2.74	2.38
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.45	0.67	0.35	0.51	0.73	0.54
测量方法的偏倚 (δ)	0.13	0.090	0.037	0.11	0.068	0.083
δ-ASRa	0.019	-0.067	-0.049	-0.016	-0.11	-0.044
δ+ASRa	0.24	0.25	0.12	0.23	0.24	0.21
相对误差 (RE) (%)	0.98	0.69	0.65	0.93	0.73	1.05
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-3 三氧化二铁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (y-) (%)	6.71	6.98	1.45	5.62	3.65	3.34
标准值 (μ) (%)	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
重复性标准差 (sr)	0.064	0.086	0.037	0.047	0.036	0.070
重复性变异系数 (%)	0.95	1.24	2.55	0.84	0.99	2.08
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.18	0.24	0.10	0.13	0.10	0.20
再现性标准差 (sR)	0.088	0.16	0.045	0.16	0.12	0.10
再现性变异系数 (%)	1.31	2.31	3.12	2.90	3.36	2.92
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.25	0.46	0.13	0.46	0.35	0.28
测量方法的偏倚 (δ)	-0.021	-0.014	-0.028	-0.10	0.17	0.042
δ-ASRa	-0.082	-0.12	-0.060	-0.21	0.085	-0.025
δ+ASRa	0.040	0.095	0.0040	0.0070	0.25	0.11
相对误差 (RE) (%)	-0.31	-0.20	-1.91	-1.76	4.78	1.29
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-4 氧化钙量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (y-) (%)	9.34	5.34	0.73	0.75	6.89	11.56
标准值 (μ) (%)	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60

重复性标准差 (sr)	0.075	0.056	0.015	0.019	0.062	0.17
重复性变异系数 (%)	0.80	1.04	2.10	2.50	0.90	1.48
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.21	0.16	0.043	0.053	0.18	0.33
再现性标准差 (sR)	0.13	0.12	0.025	0.034	0.15	0.21
再现性变异系数 (%)	1.43	2.22	3.35	4.57	2.18	1.82
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.38	0.34	0.069	0.097	0.43	0.52
测量方法的偏倚 (δ)	-0.029	0.0010	-0.0080	0.018	-0.16	-0.043
δ-ASRa	-0.12	-0.078	-0.025	-0.0050	-0.26	-0.19
δ+ASRa	0.061	0.081	0.0090	0.041	-0.062	0.11
相对误差 (RE) (%)	-0.31	0.027	-1.07	2.50	-2.30	-0.37
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-5 氧化镁量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (y-) (%)	6.09	5.37	0.49	1.08	2.01	1.96
标准值 (μ) (%)	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
重复性标准差 (sr)	0.069	0.066	0.011	0.022	0.033	0.035
重复性变异系数 (%)	1.13	1.23	2.21	2.01	1.64	1.78
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.19	0.19	0.031	0.061	0.093	0.099
再现性标准差 (sR)	0.17	0.11	0.020	0.037	0.082	0.063
再现性变异系数 (%)	2.75	2.01	4.09	3.43	4.06	3.24
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.47	0.31	0.057	0.10	0.23	0.18
测量方法的偏倚 (δ)	-0.008	0.020	-0.007	0.007	0.068	0.056
δ-ASRa	-0.12	-0.054	-0.020	-0.018	0.014	0.013
δ+ASRa	0.10	0.094	0.007	0.032	0.12	0.10
相对误差 (RE) (%)	-0.14	0.37	-1.33	0.61	3.51	2.97
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-6 二氧化钛量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (y-) (%)	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33
标准值 (μ) (%)	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30
重复性标准差 (sr)	0.014	0.012	0.013	0.016	0.013	0.010
重复性变异系数 (%)	2.51	1.90	2.31	1.75	2.33	3.10
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.041	0.035	0.036	0.044	0.036	0.029
再现性标准差 (sR)	0.015	0.024	0.021	0.028	0.021	0.017
再现性变异系数 (%)	2.67	3.70	3.76	3.11	3.93	5.20
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.043	0.068	0.059	0.078	0.060	0.049
测量方法的偏倚 (δ)	0.0040	0.0080	0.0060	0.000	-0.026	0.031
δ -ASRa	-0.0070	-0.0090	-0.0080	-0.019	-0.041	0.019
δ +ASRa	0.015	0.024	0.020	0.019	-0.012	0.042
相对误差 (RE) (%)	0.64	1.18	1.03	-0.012	-4.62	10.15
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-7 氧化锰量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	8	9	9	9
总平均值 (y-) (%)	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034
标准值 (μ) (%)	0.084	0.054	0.022	0.50	0.030	
重复性标准差 (sr)	0.0013	0.0012	0.00082	0.010	0.0018	0.0014
重复性变异系数 (%)	1.44	2.11	3.66	1.97	6.13	4.13
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.0036	0.0033	0.0025	0.029	0.0051	0.0040
再现性标准差 (sR)	0.0028	0.0028	0.0011	0.020	0.0019	0.0029
再现性变异系数 (%)	3.21	5.11	4.74	3.96	6.64	8.50
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.0079	0.0080	0.0057	0.058	0.0055	0.0082
测量方法的偏倚 (δ)	0.0030	0.0010	0.0000	0.013	-0.0010	
δ -ASRa	0.0010	0.00	0.00	0.00	-0.0020	
δ +ASRa	0.0050	0.0030	0.0010	0.027	0.0010	
相对误差 (RE) (%)	3.17	2.47	1.70	2.60	-2.59	
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-8 五氧化二磷量：重复性限和再现性限及测量方法偏倚
统计结果

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
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	9	9
总平均值 (y-) (%)	0.13	0.14	0.17	0.093	0.099	0.30
标准值 (μ) (%)	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
重复性标准差 (sr)	0.0047	0.0054	0.0061	0.0026	0.0041	0.011
重复性变异系数 (%)	3.68	3.80	3.62	2.81	4.17	3.51
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.013	0.015	0.017	0.0074	0.012	0.030
再现性标准差 (sR)	0.0082	0.011	0.011	0.0070	0.0058	0.019
再现性变异系数 (%)	6.40	7.91	6.83	7.52	5.91	6.31
再现性限 (R) (2.8×sR)	0.023	0.032	0.033	0.020	0.016	0.054
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0030	0.0010	0.0080	0.011	-0.0020	
δ-ASRa	-0.0080	-0.0070	0.0010	0.0060	-0.0060	
δ+ASRa	0.0030	0.0080	0.016	0.015	0.0030	
相对误差 (RE) (%)	-2.05	0.63	5.21	12.87	-1.44	
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-15-1 硅元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.048	0.18	0.0071	0.12	0.023	0.22
sLj2	0.087	0.022	0.035	0.10	0.013	0.011
sRj2	0.14	0.20	0.042	0.22	0.036	0.23
mj	49.93	49.39	10.37	60.99	52.31	57.61
sr	0.22	0.42	0.084	0.35	0.15	0.47
sR	0.37	0.45	0.21	0.47	0.19	0.48
r	0.62	1.20	0.24	0.99	0.43	1.33
R	1.04	1.27	0.58	1.33	0.54	1.36

表 2-15-2 铝元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.010	0.0071	0.0061	0.011	0.020	0.0078

sLj2	0.014	0.049	0.0096	0.021	0.046	0.028
sRj2	0.025	0.056	0.016	0.032	0.066	0.036
mj	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98
sr	0.10	0.084	0.078	0.11	0.14	0.088
sR	0.16	0.24	0.13	0.18	0.26	0.19
r	0.29	0.24	0.22	0.30	0.40	0.25
R	0.45	0.67	0.35	0.51	0.73	0.54

表 2-15-3 铁元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.0041	0.0075	0.0014	0.0022	0.0013	0.0048
sLj2	0.0037	0.019	0.00069	0.024	0.014	0.0047
sRj2	0.0077	0.026	0.0021	0.027	0.015	0.0095
mj	6.709	6.98	1.45	5.62	3.65	3.34
sr	0.064	0.086	0.037	0.047	0.036	0.070
sR	0.088	0.16	0.045	0.16	0.12	0.10
r	0.18	0.24	0.10	0.13	0.10	0.20
R	0.25	0.46	0.13	0.46	0.35	0.28

表 2-15-4 钙元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.0056	0.0031	0.00024	0.00035	0.0039	0.029
sLj2	0.012	0.011	0.00036	0.00082	0.019	0.015
sRj2	0.018	0.014	0.00060	0.0012	0.023	0.044
mj	9.34	5.34	0.73	0.75	6.89	11.56
sr	0.075	0.056	0.015	0.019	0.062	0.17
sR	0.13	0.12	0.025	0.034	0.15	0.21
r	0.21	0.16	0.043	0.053	0.18	0.33
R	0.38	0.34	0.069	0.097	0.43	0.52

表 2-15-5 镁元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.0047	0.0043	0.00012	0.00047	0.0011	0.0012
sLj2	0.023	0.0074	0.00029	0.00090	0.0056	0.0028
sRj2	0.028	0.012	0.00041	0.0014	0.0067	0.0040
mj	6.09	5.37	0.49	1.08	2.01	1.96
sr	0.069	0.066	0.011	0.022	0.033	0.035
sR	0.17	0.11	0.020	0.037	0.082	0.063

r	0.19	0.19	0.031	0.061	0.093	0.099
R	0.47	0.31	0.057	0.104	0.23	0.18

表 2-15-6 钛元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.00021	0.00015	0.00016	0.00024	0.00016	0.00010
sLj2	0.000030	0.00042	0.00027	0.00052	0.00030	0.00019
sRj2	0.00023	0.00058	0.00044	0.00077	0.00046	0.00029
mj	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33
sr	0.014	0.012	0.013	0.016	0.013	0.010
sR	0.015	0.024	0.021	0.028	0.021	0.017
r	0.041	0.035	0.036	0.044	0.036	0.029
R	0.043	0.068	0.059	0.078	0.060	0.049

表 2-15-7 磷元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.000020	0.000030	0.000040	0.000010	0.000020	0.00011
sLj2	0.000040	0.00010	0.000090	0.000040	0.000020	0.00025
sRj2	0.000070	0.00012	0.00013	0.000050	0.000030	0.00036
mj	0.13	0.14	0.17	0.093	0.098	0.30
sr	0.0047	0.0054	0.0061	0.0026	0.0041	0.01057
sR	0.0082	0.011	0.011	0.0070	0.0058	0.019
r	0.013	0.015	0.017	0.0074	0.012	0.030
R	0.023	0.032	0.033	0.020	0.016	0.054

表 2-15-8 锰元素重复性和再现性计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
srj2	0.00	0.00	0.00	0.00010	0.00	0.00
sLj2	0.000010	0.000010	0.00	0.00031	0.00	0.000010
sRj2	0.000010	0.000010	0.00	0.00041	0.00	0.000010
mj	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034
sr	0.0013	0.0012	0.00082	0.010	0.0018	0.0014
sR	0.0028	0.0028	0.0011	0.020	0.0019	0.0029
r	0.0036	0.0033	0.0025	0.029	0.0051	0.0040
R	0.0079	0.0080	0.0057	0.058	0.0055	0.0082

表 2-16-1 硅精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6

关系式 I (sr)						
m _j	49.92556	49.39222	10.3675	60.98944	52.30583	57.60972
s _r	0.219773	0.42381	0.084036	0.35019	0.152306	0.468468
b	0.0063					
s _r =bm	0.3145	0.3112	0.0653	0.3842	0.3295	0.3629
关系式 I (SR)						
m _j	49.92556	49.39222	10.3675	60.98944	52.30583	57.60972
S _R	0.367517	0.448629	0.205737	0.469497	0.190795	0.479665
b	0.0093					
S _R =bm	0.4643	0.4593	0.0964	0.5672	0.4864	0.5358

R(r)

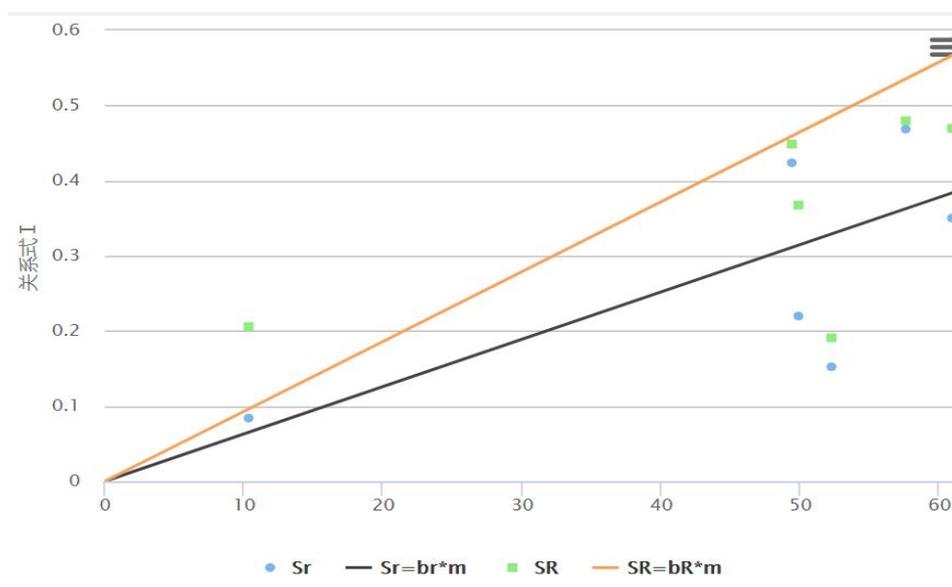


图 2-17 硅的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-1 硅的精密度

元素	水平范围 m(10 ⁻²)	重复性限 r	再现性限 R
硅	5-55	r=0.0063m	R=0.0093m
注:本精密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-2 铝精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 I (sr)						

mj	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98
sr	0.10	0.084	0.078	0.11	0.14	0.088
b	0.011					
sr=br	0.14	0.14	0.059	0.12	0.099	0.084
关系式 I (sR)						
mj	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98
sR	0.16	0.24	0.13	0.18	0.26	0.19
b	0.020					
sR=br	0.26	0.26	0.11	0.23	0.19	0.16

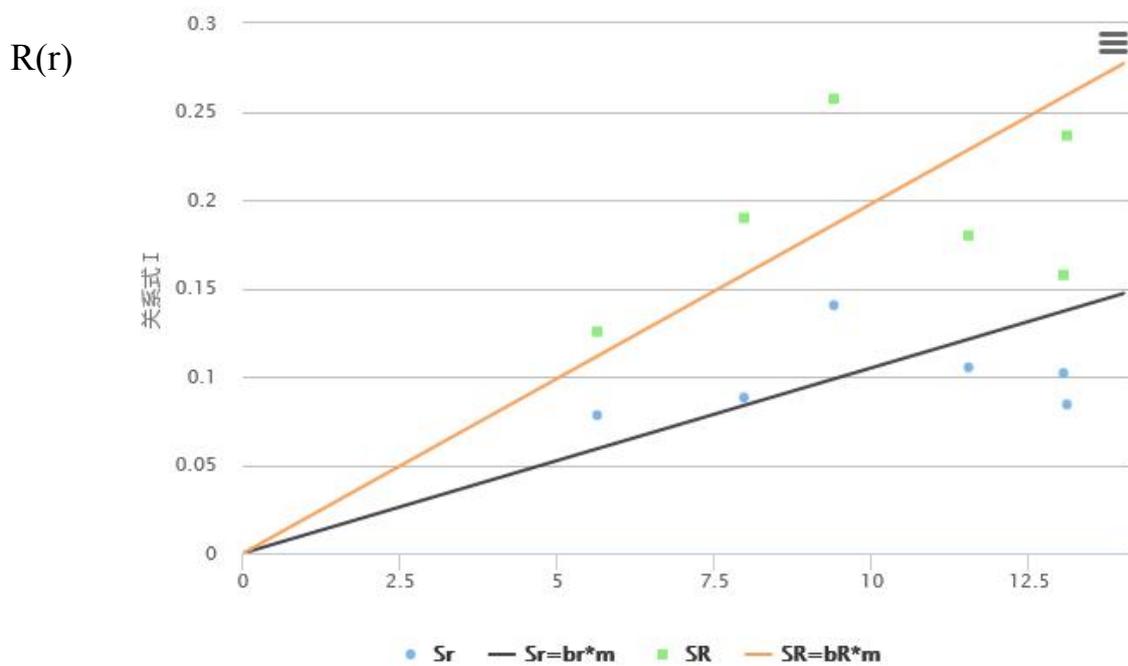


图 2-18 铝的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-2 铝的精密密度

元素	水平范围 m(10-2)	重复性限 r	再现性限 R
铝	5-15	r=0.011m	R=0.020m
注:本精密密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-3 铁精密密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(sr)						
lgmj	0.8267	0.8436	0.1619	0.7497	0.5618	0.5241
lgsr	-1.1941	-1.0636	-1.4316	-1.3253	-1.4430	-1.1576
lgs	$-1.5052 + 0.3861\lg m$					
s	$0.0312m^{0.3861}$					
s	0.0652	0.0661	0.0361	0.0608	0.0515	0.0498
关系式III(sR)						
lgmj	0.8267	0.8436	0.1619	0.7497	0.5618	0.5241
lgsR	-1.0556	-0.7923	-1.3435	-0.7883	-0.9120	-1.0103
lgs	$-1.3828 + 0.6530\lg m$					
s	$0.0414m^{0.6530}$					
s	0.1435	0.1472	0.0528	0.1279	0.0964	0.0911

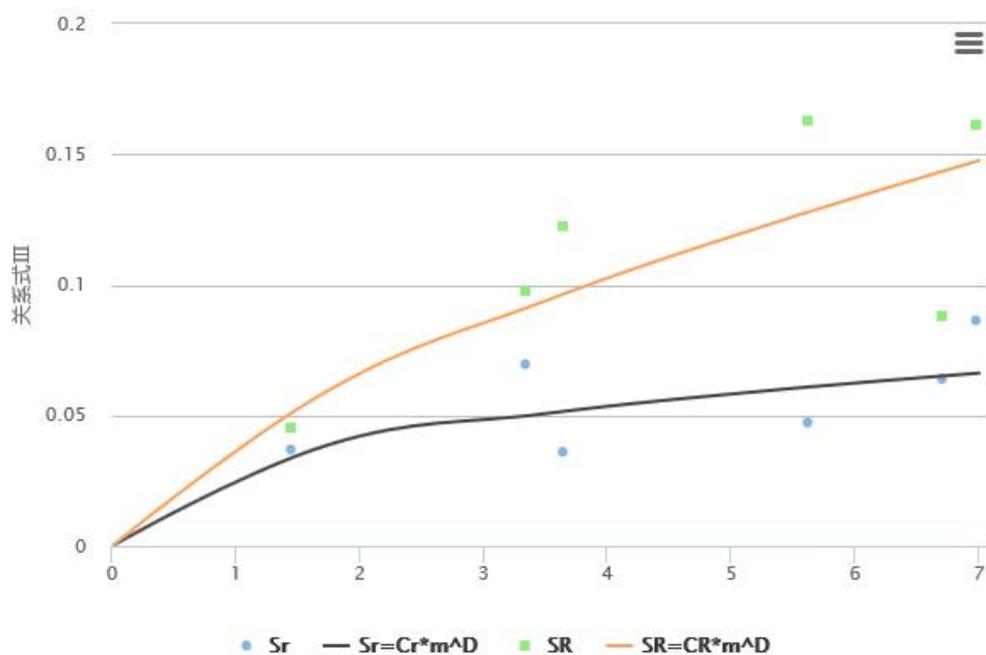


图 2-19 铁的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-3 铁的精密密度

元素	水平范围 m(10-2)	重复性限 r	再现性限 R
铁	1.0-10	$r=0.0312m^{0.3861}$	$R=0.0414m^{0.6530}$
注:本精密密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-4 钙精密密度与 m 的函数计算结果

协作样品编	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

关系式 II (sr)						
W0j	178.1884	324.2270	4230.6487	2846.2248	258.1879	74.5168
s1	0.0110 + 0.0078 m					
s1j	0.0836	0.0525	0.0167	0.0168	0.0645	0.1007
W1j	143.2329	363.0077	3594.7830	3541.8867	240.3599	98.6402
s2	0.0112 + 0.0079 m					
s2j	0.0851	0.0535	0.0170	0.0171	0.0657	0.1026
W2j	138.0018	349.9960	3480.0432	3428.6843	231.6628	95.0185
s3	0.0112 + 0.0079 m					
s3j	0.0851	0.0535	0.0170	0.0171	0.0657	0.1026
W3j	138.0032	349.9980	3479.9824	3428.6253	231.6647	95.0196
s4	0.0112 + 0.0079 m					
s4j	0.0851	0.0535	0.0170	0.0171	0.0657	0.1026
关系式 II (sR)						
W0j	56.4335	71.2096	1665.8761	853.4332	44.2145	29.3898
s1	0.0171 + 0.0151 m					
s1j	0.1585	0.0980	0.0281	0.0284	0.1214	0.1919
W1j	39.7906	104.2166	1262.0995	1240.6831	67.8732	27.1475
s2	0.0180 + 0.0160 m					
s2j	0.1670	0.1032	0.0297	0.0300	0.1279	0.2022
W2j	35.8478	93.8422	1132.7259	1113.5486	61.1323	24.4610
s3	0.0180 + 0.0159 m					
s3j	0.1670	0.1032	0.0297	0.0300	0.1279	0.2022
W3j	35.8504	93.8465	1132.5786	1113.4061	61.1360	24.4629
s4	0.0180 + 0.0159 m					
s4j	0.1670	0.1032	0.0297	0.0300	0.1279	0.2022

R(r)

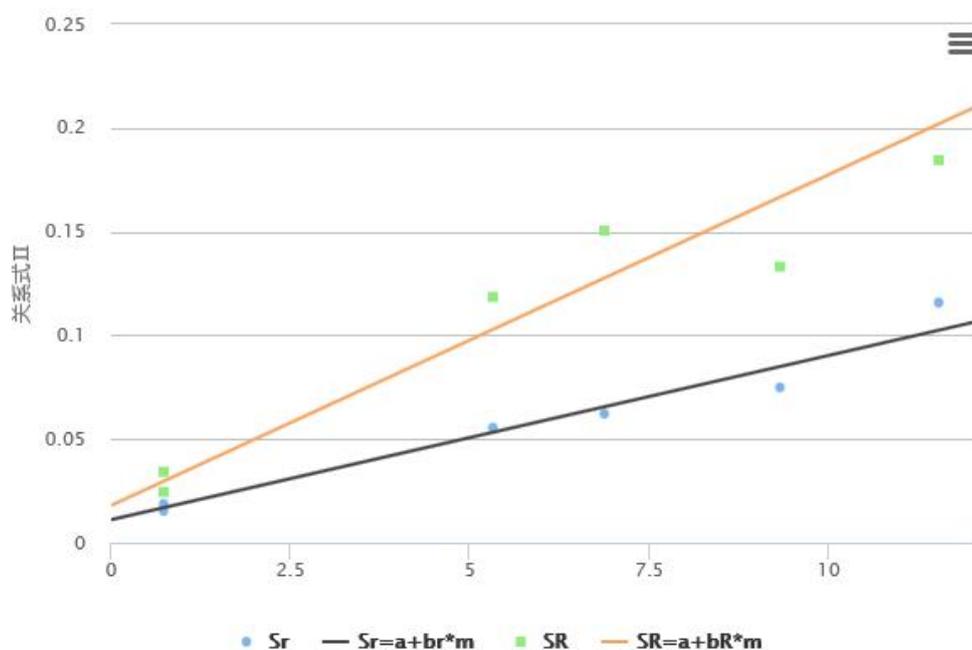


图 2-20 钙的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-4 钙的精密密度

元素	水平范围 m(10 ⁻²)	重复性限 r	再现性限 R
钙	0.5-15	$r=0.0112+0.0079m$	$R=0.0180+0.0159m$
注:本精密密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-5 镁精密密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式III(sr)						
lgmj	0.7847	0.7300	-0.3070	0.0321	0.3028	0.2915
lgsr	-1.1627	-1.1813	-1.9630	-1.6655	-1.4817	-1.4579
lgs	$-1.7075 + 0.7269lgm$					
s	$0.0196m0.7269$					
s	0.0729	0.0665	0.0117	0.0207	0.0326	0.0319
关系式III(sR)						
lgmj	0.7847	0.7300	-0.3070	0.0321	0.3028	0.2915
lgsR	-0.7754	-0.9658	-1.6954	-1.4328	-1.0885	-1.1983
lgs	$-1.4307 + 0.7787lgm$					
s	$0.0371m0.7787$					
s	0.1515	0.1373	0.0214	0.0393	0.0638	0.0626

R(r)

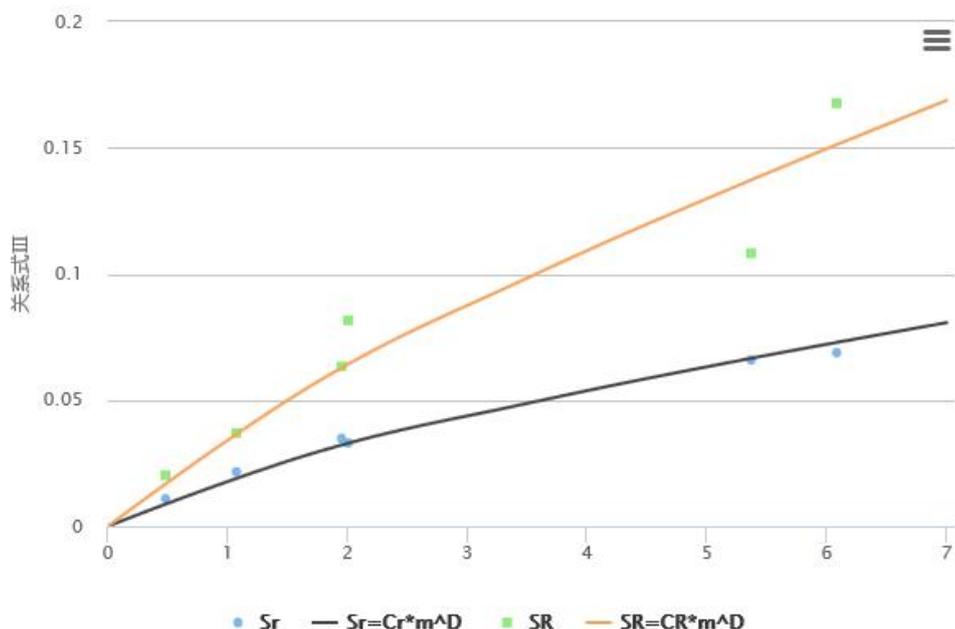


图 2-21 镁的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-5 镁的精密度

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
镁	0.2-8	$r=0.0196m-7269$	$R=0.0371m0.7787$
注:本精密度由 9 各实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-6 钛精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 I (sr)						
m _j	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33
sr	0.014	0.012	0.013	0.016	0.013	0.010
b	0.023					
sr=bm	0.013	0.015	0.013	0.021	0.013	0.0077
关系式 I (sR)						
m _j	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33
sR	0.015	0.024	0.021	0.028	0.021	0.017
b	0.037					
sR=bm	0.021	0.024	0.021	0.033	0.020	0.012

R(r)

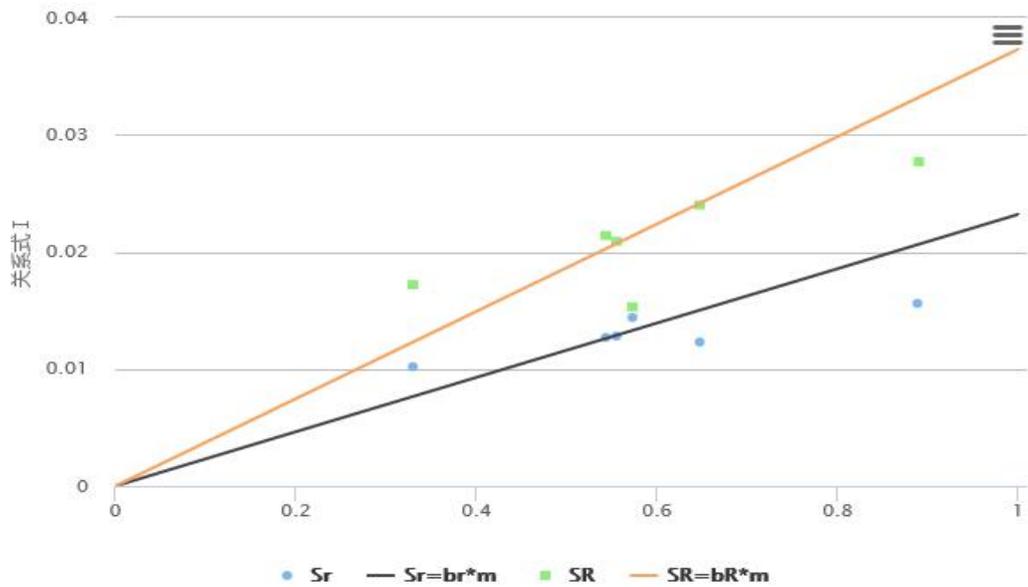


图 2-22 钛的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-6 钛的精密度

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
钛	0.10-2.0	$r=0.023m$	$R=0.037m$
注:本精密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-7 磷精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 I (sr)						
m _j	0.13	0.14	0.17	0.093	0.098	0.30
sr	0.0047	0.0054	0.0061	0.0026	0.0041	0.011
b	0.036					
sr=bm	0.0046	0.0051	0.0061	0.0033	0.0035	0.011
关系式 I (sR)						
m _j	0.13	0.14	0.17	0.093	0.098	0.30
sR	0.0082	0.011	0.011	0.0070	0.0058	0.019
b	0.068					
sR=bm	0.0087	0.0096	0.0115	0.0063	0.0067	0.021

R(r)

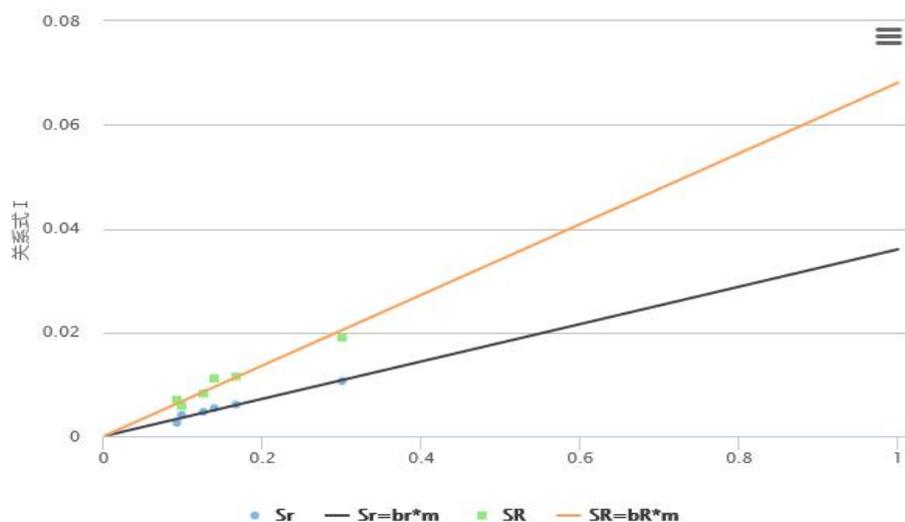


图 2-23 磷的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-7 磷的精密度

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
磷	0.050-1.0	$r=0.036m$	$R=0.068m$
注:本精密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-8 锰精密度与 m 的函数计算结果

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
关系式 I (sr)						
m _j	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034
sr	0.0013	0.0012	0.00082	0.010	0.0018	0.0014
b	0.0329					
sr=bm	0.0028	0.0018	0.00070	0.017	0.00090	0.0011
关系式 I (sR)						
m _j	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034
sR	0.0028	0.0028	0.0020	0.0203	0.0019	0.0029
b	0.0603					
sR=bm	0.0051	0.0033	0.0014	0.0309	0.0018	0.0021

R(r)

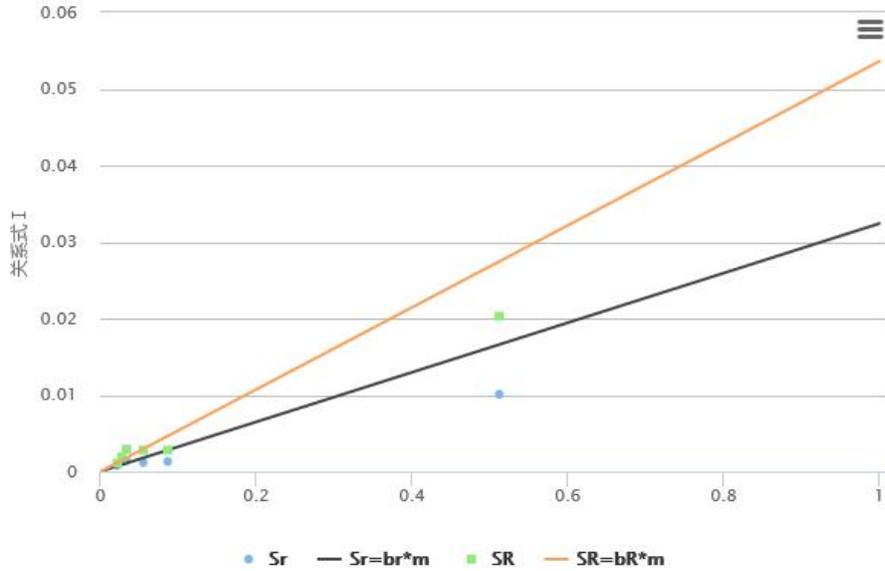


图 3-8 锰的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-17-8 锰的精密度

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
锰	0.010-1.0	$r=0.0328m$	$R=0.0603m$
注:本精密度由 9 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

(5) 方法正确度评估

按照 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》规定的方法，8 个元素正确度的统计结果分别见表 2-18-1~表 2-18-8。

表 2-18-1 SiO₂ 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10^{-2})	49.93	49.39	10.37	61.07	52.31	57.61
标准值/ (10^{-2})	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
γ (SR/sr)	1.67	1.06	2.45	1.34	1.25	1.02
A	0.68	0.69	0.67	0.70	0.70	0.67
A* SR	0.25	0.24	0.14	0.33	0.13	0.21

σ (测量方法的偏倚)	0.086	0.072	0.027	0.079	0.11	0.12
σ -AsR	-0.17	-0.17	-0.11	-0.25	-0.028	-0.087
σ +AsR	0.34	0.31	0.17	0.41	0.24	0.32

表 2-18-2 Al₂O₃ 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	13.06	13.12	5.64	11.55	9.40	7.98
标准值/ (10 ⁻²)	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90
γ (SR/sr)	1.55	2.81	1.61	1.71	1.83	2.15
A	0.69	0.66	0.68	0.68	0.68	0.67
A* SR	0.11	0.16	0.086	0.12	0.17	0.13
σ (测量方法的偏倚)	0.13	0.090	0.037	0.11	0.068	0.083
σ -AsR	0.019	-0.067	-0.049	-0.016	-0.11	-0.044
σ +AsR	0.24	0.25	0.12	0.23	0.24	0.21

表 2-18-3 Fe₂O₃ 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	6.71	6.98	1.45	5.62	3.65	3.34
标准值/ (10 ⁻²)	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
γ (SR/sr)	1.38	1.87	1.23	3.44	3.40	1.40
A	0.70	0.68	0.71	0.66	0.66	0.69
A* SR	0.061	0.11	0.032	0.11	0.081	0.068
σ (测量方法的偏倚)	-0.021	-0.014	-0.028	-0.10	0.17	0.042
σ -AsR	-0.082	-0.12	-0.060	-0.21	0.085	-0.025
σ +AsR	0.040	0.095	0.0040	0.0070	0.25	0.11

表 2-18-4 CaO 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	9.34	5.34	0.73	0.75	6.89	11.56
标准值/ (10 ⁻²)	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60
γ (SR/sr)	1.78	2.13	1.59	1.83	2.42	1.23
A	0.68	0.67	0.69	0.68	0.67	0.71
A* SR	0.090	0.080	0.017	0.023	0.10	0.15
σ (测量方法的偏倚)	-0.029	0.0010	-0.0080	0.018	-0.16	-0.043
σ -AsR	-0.12	-0.078	-0.025	-0.0050	-0.26	-0.19
σ +AsR	0.061	0.081	0.009	0.041	-0.062	0.105

表 2-18-5 MgO 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	6.09	5.37	0.49	1.08	2.01	1.96
标准值/ (10 ⁻²)	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
γ (SR/sr)	2.44	1.64	1.85	1.71	2.47	1.82
A	0.67	0.68	0.68	0.68	0.67	0.68
A* SR	0.11	0.074	0.014	0.025	0.054	0.043
σ (测量方法的偏倚)	-0.0080	0.020	-0.0070	0.0070	0.068	0.056
σ -AsR	-0.12	-0.054	-0.020	-0.018	0.014	0.013
σ +AsR	0.10	0.094	0.0070	0.032	0.12	0.099

表 2-18-6 TiO₂ 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	0.57	0.65	0.56	0.89	0.54	0.33
标准值/ (10 ⁻²)	0.57	0.64	0.55	0.89	0.57	0.30
γ (SR/sr)	1.06	1.95	1.63	1.78	1.69	0.029
A	0.72	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
A* SR	0.011	0.016	0.014	0.019	0.015	0.012
σ (测量方法的偏倚)	0.0040	0.0080	0.0060	0	-0.026	0.031
σ -AsR	-0.0070	-0.0090	-0.0080	-0.019	-0.041	0.019
σ +AsR	0.015	0.024	0.020	0.019	-0.012	0.042

表 2-18-7 P₂O₅ 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	9	9	9	9
平均值/ (10 ⁻²)	0.13	0.14	0.17	0.093	0.099	0.30
标准值/ (10 ⁻²)	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
γ (SR/sr)	1.74	2.08	1.88	2.67	1.42	1.74
A	0.68	0.67	0.68	0.67	0.69	0.68
A* SR	0.0060	0.0070	0.0080	0.0050	0.0040	0.0060
σ (测量方法的偏倚)	-0.0030	0.0010	0.0080	0.011	-0.002	-0.0030
σ -AsR	-0.0080	-0.0070	0.0010	0.0060	-0.0060	-0.0080
σ +AsR	0.0030	0.0080	0.016	0.015	0.0030	0.0030

表 2-18-8 MnO 正确度统计分析表

统计参数	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
参加实验室数目	9	9	9	9	9	9
接受结果的数目	9	9	8	9	9	9
平均值/ (10-2)	0.087	0.055	0.022	0.51	0.029	0.034
标准值/ (10-2)	0.084	0.054	0.022	0.50	0.030	
γ (SR/sr)	2.21	2.41	1.30	2.01	1.08	2.21
A	0.67	0.67	0.70	0.67	0.72	0.67
A* SR	0.0020	0.0020	0.0010	0.0140	0.0010	0.0020
σ (测量方法的偏倚)	0.0030	0.0010	0.00	0.013	-0.0010	0.0030
σ -AsR	0.0010	0.00	0.00	0.00	-0.0020	0.0010
σ +AsR	0.0050	0.0030	0.0010	0.027	0.0010	0.0050

三、主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

(一) 分析方法精密度准确度验证试验的分析及综述报告

采用对石墨国家标准物质 4 个及国外标准物质 2 个(GBW03118, GBW03119, GBW003120, GBW(E) 070030, CGL003 和 CND-GR-2) 平行测定 12 次, 考察方法的精密度和准确度, 多次插入实际样品分析, 作为质量监控。通过统计 12 次测定结果, 计算考察方法的精密度和准确度, 结果见表 3-1。

表 3-1 方法的精密度和准确度(n=12)

单位: %

元素	标准物质	测定值	平均值	推荐值	准确度	精密度
					RE%	
SiO ₂	GBW 03118	49.80 49.66 50.08 49.84 50.01 49.92 49.70 50.00 49.87 49.72 49.91 50.39	49.91	49.84	0.137	0.400
	GBW 03119	49.62 49.54 48.92 48.96 49.42 49.50 49.17 49.55 49.83 49.29 49.45 49.13	49.37	49.34	0.051	0.558
	GBW 03120	10.34 10.30 9.98 10.01 10.60 10.40 10.22 10.44 10.41 10.51 10.46 10.71	10.37	10.34	0.242	2.084
	GBW(E) 070030	61.18 61.14 60.90 61.00 60.92 60.97 60.65 60.75 61.06 61.36 61.49 60.81	61.02	60.91	0.179	0.401
	CGL 003	52.24 52.22 52.65 52.53 52.45 52.54 52.10 52.16 52.13 52.12 52.20 51.88	52.27	52.20	0.131	0.432

	CND-GR-2	57.60 57.59 57.96 57.85 57.79 57.86 57.32 57.01 57.31 57.91 57.89 57.83	57.66	57.50	0.278	0.522
Al ₂ O ₃	GBW 03118	13.26 13.14 13.01 12.95 13.02 12.94 12.89 13.32 12.9 13.05 13.06 12.97	13.04	12.93	0.870	1.043
	GBW 03119	13.58 13.26 13.33 12.98 13.01 13.11 13.16 13.19 13.02 13.01 13.21 13.15	13.17	13.03	1.055	1.290
	GBW 03120	5.40 5.71 5.79 5.67 5.67 5.65 5.60 5.71 5.64 5.63 5.59 5.78	5.65	5.60	0.952	1.797
	GBW(E) 070030	11.42 11.81 11.76 11.42 11.42 11.41 11.43 11.18 11.47 11.51 11.46 11.54	11.49	11.44	0.401	1.438
	CGL 003	9.90 9.57 9.67 9.36 9.32 9.11 9.13 9.17 9.30 9.28 9.51 9.52	9.40	9.33	0.786	2.526
	CND-GR-2	7.81 8.32 8.36 8.04 8.00 7.72 7.80 8.08 7.90 7.95 8.28 8.27	8.04	7.90	1.825	2.741
Fe ₂ O ₃	GBW 03118	6.58 6.75 6.66 6.61 6.70 6.68 6.77 6.79 6.86 6.80 6.76 6.78	6.73	6.73	-0.025	1.235
	GBW 03119	7.00 6.86 6.82 7.30 6.95 6.89 6.74 6.93 6.89 6.89 7.13 7.26	6.97	6.99	-0.262	2.478
	GBW 03120	1.42 1.47 1.48 1.42 1.45 1.47 1.44 1.43 1.46 1.45 1.53 1.61	1.47	1.48	-0.732	3.653
	GBW(E) 070030	5.44 5.76 5.79 5.44 5.78 5.73 5.65 5.55 5.77 5.69 5.70 5.86	5.68	5.72	-0.699	2.403
	CGL 003	3.64 3.69 3.70 3.49 3.73 3.79 3.74 3.77 3.53 3.51 3.70 3.80	3.67	3.48	5.580	2.962
	CND-GR-2	3.26 3.41 3.42 3.20 3.44 3.48 3.35 3.28 3.41 3.35 3.34 3.29	3.35	3.30	1.591	2.483
CaO	GBW 03118	9.26 9.25 9.10 9.18 9.33 9.28 9.25 9.37 9.48 9.31 9.42 9.49	9.31	9.37	-0.640	1.250
	GBW 03119	5.37 5.40 5.19 5.29 5.49 5.32 5.36 5.31 5.36 5.24 5.64 5.61	5.38	5.34	0.780	2.544
	GBW 03120	0.750 0.716 0.724 0.721 0.700 0.713 0.732 0.710 0.731 0.737 0.781 0.754	0.73	0.74	-1.250	3.067
	GBW(E) 070030	0.743 0.744 0.749 0.738 0.670 0.741 0.759 0.706 0.766 0.778 0.829 0.833	0.75	0.73	3.379	6.011
	CGL 003	6.92 6.98 6.80 6.76 7.03 6.67 6.88 6.94 7.02 6.64 6.98 7.09	6.89	7.05	-2.234	2.107
	CND-GR-2	11.28 11.32 11.39 11.30 11.69 11.51 11.57 11.61 11.41 11.45 11.92 11.72	11.51	11.60	-0.740	1.695
MgO	GBW 03118	6.06 5.99 5.96 6.43 6.10 6.22 5.96 5.92 6.06 6.18 6.04 6.16	6.09	6.10	-0.164	2.336
	GBW 03119	5.32 5.33 5.27 5.42 5.39 5.42 5.27 5.28 5.31 5.44 5.55 5.54	5.38	5.35	0.530	1.830

	GBW 03120	0.456 0.502 0.484 0.540 0.487 0.474 0.488 0.488 0.505 0.503 0.526 0.545	0.50	0.50	-0.033	5.281
	GBW(E) 070030	1.08 1.06 1.08 1.08 1.15 1.04 1.03 1.03 1.03 1.11 1.11 1.10	1.08	1.07	0.467	3.581
	CGL 003	1.90 2.00 2.04 2.03 2.10 2.06 1.97 1.95 2.01 2.02 2.12 2.05	2.02	1.94	4.167	3.046
	CND-GR- 2	1.87 1.93 1.91 1.96 1.98 1.94 1.93 1.91 1.96 2.01 2.083 2.025	1.96	1.90	3.105	2.982
TiO2	GBW 03118	0.562 0.569 0.564 0.570 0.570 0.573 0.568 0.571 0.583 0.592 0.558 0.560	0.57	0.57	0.000	1.683
	GBW 03119	0.634 0.638 0.611 0.670 0.665 0.667 0.620 0.637 0.650 0.657 0.640 0.652	0.65	0.64	0.794	2.869
	GBW 03120	0.552 0.552 0.548 0.620 0.529 0.533 0.551 0.553 0.543 0.558 0.572 0.581	0.56	0.55	1.394	4.361
	GBW(E) 070030	0.910 0.907 0.922 0.890 0.911 0.905 0.829 0.845 0.885 0.874 0.932 0.962	0.90	0.89	0.861	4.065
	CGL 003	0.560 0.556 0.532 0.520 0.551 0.548 0.525 0.529 0.539 0.532 0.581 0.588	0.55	0.57	-4.079	3.959
	CND-GR- 2	0.303 0.308 0.334 0.340 0.341 0.338 0.338 0.336 0.346 0.344 0.300 0.343	0.33	0.30	10.306	5.093
P2O5	GBW 03118	0.130 0.134 0.128 0.130 0.108 0.109 0.140 0.126 0.118 0.145 0.135 0.122	0.13	0.13	-2.244	8.931
	GBW 03119	0.146 0.144 0.139 0.150 0.120 0.125 0.145 0.142 0.135 0.150 0.152 0.131	0.14	0.14	-0.060	7.330
	GBW 03120	0.170 0.167 0.178 0.190 0.156 0.153 0.175 0.179 0.166 0.170 0.175 0.173	0.17	0.16	6.875	5.853
	GBW(E) 070030	0.096 0.0854 0.0870 0.100 0.101 0.104 0.0852 0.0860 0.0802 0.0991 0.100 0.0955	0.09	0.082	13.760	8.563
	CGL 003	0.102 0.0952 0.0938 0.110 0.106 0.108 0.0946 0.0933 0.0923 0.100 0.0973 0.0951	0.10	0.10	-1.033	6.223
	CND-GR- 2	0.321 0.289 0.281 0.290 0.278 0.275 0.311 0.310 0.287 0.315 0.324 0.340	0.30			6.985
MnO	GBW 03118	0.088 0.0853 0.0844 0.0828 0.0835 0.0857 0.0872 0.0903 0.09 0.0874 0.0844 0.0861	0.09	0.084	2.688	2.781
	GBW 03119	0.056 0.0554 0.0543 0.0518 0.0527 0.0542 0.0535 0.058 0.0563 0.0539 0.0543 0.0576	0.05	0.054	1.543	3.429
	GBW 03120	0.022 0.0218 0.022 0.0213 0.0216 0.0222 0.0222 0.0223 0.0227 0.023 0.0231 0.0241	0.02	0.022	1.629	3.419

	GBW(E) 070030	0.507 0.502 0.51 0.518 0.514 0.496 0.51 0.557 0.543 0.507 0.48 0.551	0.52	0.5	3.250	4.436
	CGL 003	0.030 0.0267 0.0289 0.0276 0.0278 0.0294 0.0278 0.0292 0.0287 0.0292 0.0309 0.0326	0.03	0.03	-3.111	5.489
	CND-GR- 2	0.035 0.0333 0.0342 0.0326 0.0325 0.0334 0.0322 0.0332 0.034 0.0323 0.0331 0.033	0.03	<0.1		2.506

由表 3-1 可以看出，本方法的测定值与标准值基本一致，相对标准偏差(RSD)，SiO₂的精密密度(RSD)为 0.400%~2.084%、Al₂O₃的精密密度(RSD)为 1.043%~2.741%，TFe₂O₃的精密密度(RSD)为 1.235%~3.653%，CaO的精密密度(RSD)为 1.250%~6.011%，MgO的精密密度(RSD)为 1.830%~5.281%，TiO₂的精密密度(RSD)为 1.683%~5.093%，P₂O₅的精密密度(RSD)为 5.853%~8.931%，MnO的精密密度(RSD)为 2.506%~5.489%。SiO₂的准确度(RE)为 0.051% ~0.278%、Al₂O₃的准确度(RE)为 0.401%~1.825%、Fe₂O₃的准确度(RE)为-0.732%~5.580%，CaO的准确度(RE)为-2.234%~3.279%，MgO的准确度(RE)为-0.164%~4.167%，TiO₂的准确度(RE)为-4.079%~10.306%，P₂O₅的准确度(RE)为-2.244%~13.760%，MnO的准确度(RE)为-3.111%~3.250%。满足石墨矿化学成分的分析要求。

(二) 技术经济论证

通过系统的方法试验研究、标准物质验证和 9 家（8 家）实验室参加的精密密度协作实验，生产性样品的实际应用，表明制定的方法测量结果准确稳定。验证论证充分，技术可行。

利用该方法分析了实际样品。实测样品的结果表明该方法体系具有操作流程简单、分解和测试快速、试剂用量少、样品污染小、分析

结果重现性好的特点，适用于大批量石墨样品的多元素快速测定。亦适用于石墨衍生物-石墨烯等的测定。

（三）预期的经济效果

该方法的应用具有非常重要的现实意义，非常易于推广。适用于各种石墨及衍生品样品中元素测定，具有非常强的市场前景，必将产生很好的经济效益和社会效益。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况

由于未检索到国外、国内有关石墨样品中铜、铅、锌、钴、铬、镍测定的标准，故本部分的制定，未采用其它标准。也不涉及与同类标准的对比。

五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准与有关的现行法律法规和强制性标准不矛盾，与相关标准相互协调一致。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

目前尚未涉及重大分歧意见。

七、标准作为强制性和推荐性标准的建议

建议本部分作为推荐性标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后，建议地质实验室在地质大调查和相关的地球化学样品分析中、相关领域石墨及衍生品元素测定中及资质认定能力确认中尽可能采用。建议方法起草单位对地质行业实验室免费培训推广。

方法检出限可能因为仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

建议标准发布后，3个月内实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其它应予说明的问题

（一）关于修改标准名称的说明

标准计划名称为：《石墨矿 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碱熔（碳酸钠）-电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）》，标准报批名称为：《石墨矿化学分析方法 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，更改的原因为进一步规范标准名称，并与相关标准相一致，此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

（二）关于专利情况的说明

标准编制过程中，未识别出专利。