

《石墨矿化学分析方法 第2部分：钾、
钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含
量的测定 偏硼酸锂熔融-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	5
(一) 标准编制原则	5
(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 ...	81
(一) 分析方法精密度准确度验证试验的分析及综述报告	81
(二) 技术经济论证	85
(三) 预期的经济效果	85
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	85
五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系	85
六、重大分歧意见的处理经过和依据	85
七、标准作为强制性和推荐性标准的建议	86
八、贯彻标准的要求和措施建议	86
九、废止现行有关标准的建议	86
十、其它应予说明的问题	86

石墨矿化学分析方法

第2部分:钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、 锰和磷含量的测定 偏硼酸锂碱熔-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 201913049。

(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113条，108条采纳，部分采纳1条，未采纳4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/T1.1 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 2 部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-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 2 部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-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的编写工作。
2	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。
3	安子怡	硕士	分析化学	高工	11	制定项目总实施方案，审查分方法条件试验方案，审查标准文本及编制说明的编写工作。
4	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。
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	程文翠	本科	土壤农化	正高	29	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。
7	胡艳巧	硕士	材料科学	高工	8	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。
8	王昕	硕士	应用化学	高工	13	参与方法条件试验研究工作。
9	陈庆芝	本科	岩矿分析	高工	30	参与方法条件试验研究工作。
10	庞雪敏	本科	应用化学	高工	18	参与数据处理工作。

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。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/T1021.5-2007 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

现阶段，石墨矿中化学成分分析在行业中沿用的是各自的行业分析方法；对石墨矿方法技术研究计有：采用高频红外法对石墨矿中固定碳进行测定研究报道有三篇 2011 年、2012 年发表及我室在 2010 年发表的一篇；应用大型仪器测定石墨矿化学成分分析未见报道。

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。我室在电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法应用于石墨矿中化学成分分析已做了大量探索工作，初步形成认为可行的分析方法。研究和建立石墨矿化学成分分析国家标准方法，能进一步提高石墨矿样品的测试水平和质量，必将对地质调查提供有力的技术支撑，使分析方法更好地服务于公益性地质勘查和找矿、服务于石墨在各个领域的应用、服务

于矿产资源监督执法和规范矿业市场，并对国土资源标准体系的建立和完善，提高矿产资源监督检测向系统化标准化发展，具有重要的意义。

（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，他们应用大型仪器及仪器的自动化程度比我们的高。

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。未查到相关标准。

目前，针对石墨矿光、质谱分析标准方法还没有，特别是主量元素碳以外的元素。各个实验研究部门沿用的大多是各自过去的经典方法，没有一个统一的对比和校准标准。

综上所述，石墨矿化学成分析标准方法在我国标准方法中尚属空白。

（2）试料分解方法选择

石墨的化学性质稳定，目前石墨样品的主要分解方法及其局限性如下：1）高温灼烧—酸溶/碱熔处理灰分法（JC/T1021.5-

2007)，该方法中，高温灼烧条件下的元素损耗会导致某些易挥发的微量元素无法准确检测。2) 碳酸钾钠—铂坩埚灼烧熔融法，该方法虽然避免了易挥发元素的损耗，但无法检测 K 和 Na。3) 盐酸加热浸取法 (GB/T3521-2008)，该方法只可测可溶性 Fe。4) 微波常压回流消解法，其缺点是操作繁琐，耗时长，多次冷却和添加 HNO₃ 的操作易污染样品。5) 样品直接进样法，该方法样品不经消解即直接测定，精密度差。

在以往实验中，我们注意到偏硼酸锂 (Lithium metaborate) 腐蚀石墨坩埚的现象，这意味着该物质可能是满足石墨矿样多元素同时测定要求的一种良好分解熔剂。事实上，偏硼酸锂在土壤、水系沉积物和岩石等矿物分解中有大量报道，包括某些难熔岩石和矿物，但其在石墨矿样分解方面迄今未见应用。有文献认为偏硼酸锂属于高熔点的非氧化性熔剂，亦有文献认为其具有强氧化性。对偏硼酸锂的高温拉曼谱图及熔体结构的研究表明，常温下偏硼酸锂呈链状 BO₃ 三角形结构，熔化后逐渐转变为六角环 (B₃O₆)³⁻，高温时，由长链和六角环结构转化为 BO₃ 单元组成连续无规网络结构，B 可被 C 还原为碳化硼。因此，以六边形层状结构存在的石墨，在高温下可与偏硼酸锂发生反应，在空气中的氧作用下，结构发生变化并分解。而且，这种熔剂不引入待测元素，对样品污染小。

本文以偏硼酸锂高温熔融体系处理石墨样品，采用 ICP-AES 进行多元素测定，包括钾钠的测定，目的是解决以下问题：1) 偏硼酸锂碱熔法能否分解石墨样品并满足多元素定量测试要求，2) 建立并优化石墨样品多元素快速大批量测定的偏硼酸锂碱熔—ICP-AES 系统。

(3) 偏硼酸锂分解石墨的可能机理

偏硼酸锂在熔融状态成功分解石墨样品可能有两个机理解释。首先，偏硼酸锂的链状 BO_3 三角形结构在高温下向六角环 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 结构转变过程中，形成的连续无规则网络结构有利于 C 还原 B，形成碳化硼。即在偏硼酸锂碱熔作用下，可能存在如下反应：



此化学反应可破坏石墨的有序六边形层状结构，有助于石墨样品的分解。

为验证此假设，在熔融温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下，交叉对比了 8 个熔样比（偏硼酸锂:石墨比为 0.33、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、10.0 与 20.0）的样品在 4 个熔融时间（0.5h、1h、2h 和 3h）下的 X-衍射分析结果。结果显示，在熔样比 > 2.0 和熔融时间 $< 2\text{h}$ 的熔融物中，发现了明显但很少的 C-B 衍射峰；在其它处理条件下，虽然石墨样品常趋于完全分解，但其熔融物中均未发现明显的 C-B 衍射峰。此结果表明，高温下偏硼酸锂破坏了石墨的六边形层状结构，使得石墨易被氧化。

其次，偏硼酸锂熔融态下，石墨 C 可能与空气中的 O_2 产生氧化反应，从而分解石墨。为验证此假设，我们采用可充气控温马弗炉，交叉对比了 2 种气体环境（有氧环境：充入空气；无氧环境：充入 5 L/min 的 CO 气体）和 2 个气体接触面积梯度处理下的熔融效果。空气接触面积梯度通过如下操作实现：将 0.5000 g 光谱纯石墨粉分别置于 100 mL 和 18 mL 瓷坩埚中，加入 2 g 偏硼酸锂，与试样混匀后再将 1 g 偏硼酸锂覆盖于表面。所有样品均于升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的控温马弗炉中加热 3 h ，取出冷却至室温。观测结果显示，有氧环境下，大坩埚样品分解完全，小坩埚样品有少量石墨残留，继续延长时间，分解完全；无氧环境下，大小坩埚中的样品分解均不完

全，熔融物的回收率分别为 94.51 %和 94.58 %。此结果表明，空气中的 O₂ 在偏硼酸锂熔融分解石墨样品中具有重要作用，O₂ 越充足，反应速度越快，分解越彻底。

综上所述，我们认为，高温条件下熔融态偏硼酸锂和空气中的 O₂ 对石墨碳的氧化作用可以破坏石墨的三维结构，促进石墨样品的分解。

(4) 坩埚材质的确定

偏硼酸锂熔融石墨的方法中，所用坩埚材质需满足样品熔融后不引入待测元素的要求。比较了瓷、高铝、金、银和铂等多种坩埚的实验效果，结果发现，瓷和高铝等非金属坩埚易引入坩埚材质中大量的待测元素；金、银等金属坩埚的熔点不满足高温要求，坩埚损耗大。铂坩埚虽无以上缺点，但在 950 °C 条件下，石墨的直接接触可能会造成铂坩埚的侵蚀。

为消除石墨侵蚀铂坩埚的可能性，在以往研究基础上，我们采用“夹心法”进行处理：在铂坩埚底部铺垫一层偏硼酸锂，将石墨粉末样品置于铂坩埚底部中间部位，进行高温灼烧后，加入偏硼酸锂，稍搅拌，再覆盖一层偏硼酸锂直接熔融。结果表明，偏硼酸锂熔融后，可有效分解石墨，不侵蚀铂坩埚。

(5) 熔样温度和时间优化

称取 0.2500 g 石墨矿样置于已均匀铺垫 1.0000 g 偏硼酸锂的铂坩埚中，搅拌均匀，再覆盖 1.0000 g 偏硼酸锂。用此样品进行 5 个熔样温度梯度（700 °C、800 °C、850 °C、900 °C 和 1000 °C）的熔融情况比较。结果显示，熔融 3 h 后，熔样温度 < 850 °C 的所有处理下的样品熔融不完全甚至不熔，其超声提取后的溶液浑浊，元素测定

结果也低于推荐值；随着温度升高，样品趋于完全熔融，当温度升至 950 °C 时，样品熔融完全，石墨矿标准品分析结果良好。

于熔融温度 950 °C 下，每间隔 0.5 h 取出样品观察，用超声震荡提取熔融物并进行元素测试。结果显示，熔融时间 < 2 h 的处理下，样品分解不完全，元素测定结果偏低；熔融时间 > 2 h 的处理下，样品分解完全，超声提取的溶液清亮。最终确定熔融时间为 2.5 h，熔样温度为 950 °C。

(6) 称样量与熔样比的优化

合适的称样量及定容体积，可缩短样品熔融时间，增加元素测定准确性。本文选择不同含量石墨样品对称样量和定容体积做了优化实验，根据样品需测定元素的含量范围，确定样品称样量为 0.1000 g~0.5000 g，定容体积为 250 mL。

以石墨标准品为材料进行熔样比优化实验。称取 0.2500 g 石墨标准品，配置成 7 个熔样比梯度（偏硼酸锂:石墨质量比为：1.6、3.2、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0）的样品，于 950 °C 条件下在铂坩埚中熔融 3 h。结果显示，熔样比 < 4.0 的所有样品均不能完全熔融，有明显的黑色碳粒，部分样品可形成透明球体，但在超声振荡后溶液并不澄清；熔样比增大至 4.0 时，样品基本分解，黑色不明显；熔样比增大至 8.0，石墨完全分解，超声提取液澄清后的标准物质测试结果满足质量规范要求。更高熔样比的分解结果和各元素含量测定值与熔样比为 8.0 时差别不明显。最终选择熔样比为 8.0。

(7) 超声提取条件优化

偏硼酸锂碱熔后的石墨熔融物粘附在坩埚壁上，可用超声波法进行提取。石墨熔融物的超声提取技术亦有报道，但未涉及石墨的偏硼酸锂熔融物提取。对化学实验室常用的 4 种熔融物提取方法

(加热水提法、酸提法、超声水提法和超声酸提法)进行了比较研究。结果表明,超声酸溶液提取法效果最佳:坩埚熔融物置于 200 mL 2.5 % HCl 溶液中超声震荡 2 h 即可完全溶解,絮状物极少。超声水提法的提取效果甚差:在已加入 200 mL 热水的聚四氟乙烯烧杯中超声振荡 2 h~3 h 后,熔融物仅呈块状剥离,基本不溶解;超声振荡 > 4 h 后,熔融物仍不能明显溶解。加热水提法和酸提法均不适合熔融物的提取,前者熔融物反应缓慢、效率低(提取时间 > 4h),后者易产生硅酸沉淀干扰实验结果。

为优化超声酸提法的酸浓度,将坩埚熔融物直接放入预置 200 mL 热 HCl 溶液的聚四氟乙烯烧杯中,比较 6 个 HCl 浓度梯度(2.5 %、5 %、10 %、15 %、20 %和 30 %)处理下熔融物完全溶解所需的超声震荡时间。结果表明,超声震荡时间随 HCl 浓度的增高而降低,从 2 h (2.5 % HCl 浓度处理下)降至 10 min (30 % HCl 浓度处理下;图 1);但提取溶液中絮状物(主要是硅酸)的出现几率随酸浓度的增大而增加。

为摸清石墨样品中 SiO_2 含量与超声酸提法提取溶液中硅酸絮状物沉淀出现几率的关系,我们比较了不同 SiO_2 含量的石墨矿石样品(包括国家标准物质和自采矿样)的超声酸提法的提取效果。所有石墨矿样的称样量均为 0.2500 g,熔样比为 8.0,超声酸提时加入 200 mL 5%的热 HCl 溶液,超声震荡时间为 2 h。结果表明: SiO_2 含量 $\leq 50\%$ 时,无析出沉淀现象,但 SiO_2 含量更高的矿样中,明显发生析出沉淀现象。

综上所述,选择超声酸提法进行石墨熔融物的提取。该方法中,HCl 浓度为 5 %,酸用量为 200 mL。需注意的是,对 SiO_2 含量 $> 50\%$ 的石墨矿样,应酌情减少称样量以避免析出沉淀。

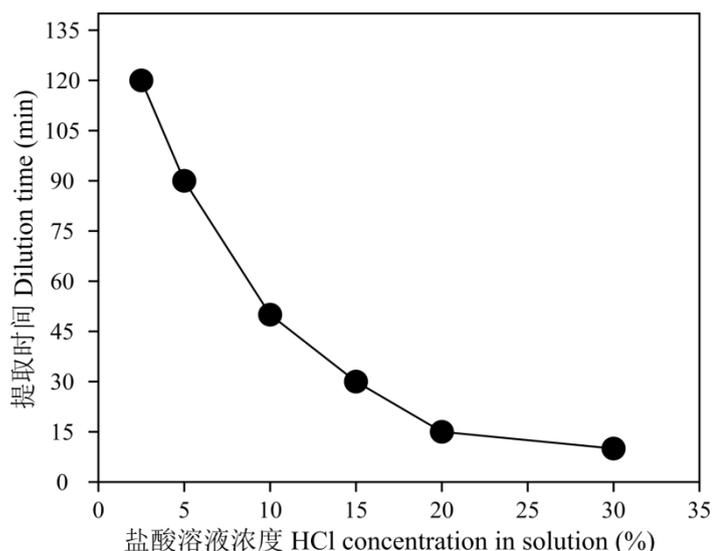


图2-1 提取液HCl浓度与提取时间关系

(8) 仪器工作条件

VISTA-MPX 电感耦合高频等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, 美国 Varian 公司), 该仪器采用高分辨率中阶梯光栅交叉色散光学系统, CCD 固体检测器, 可拆卸式三层石英同心炬管。仪器最优化条件见表 2-1。

表 2-1 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	1200 W	积分时间	10 s
冷却气 (Ar) 流量	15.0 L/min	清洗时间	15 s
辅助气 (Ar) 流量	1.50 L/min	样品延时	15 s
雾化气 (Ar) 压力	200 kPa	仪器稳定延时	15 s
观测高度	12 mm	读数次数	3

(9) ICP-AES 条件优化

本方法中, 偏硼酸锂可导致明显的基体效应, 即其可在提取溶液中引入大量易电离 Li 元素, 破坏等离子体中的电离平衡, 使等离子体中待测元素的激发效率改变, 从而对各元素的测定产生不同程度的影响。研究表明, Li^+ 的存在仅对样品中 Na 的测试结果影响较大, 对其他元素影响不明显。熔剂用量的增加会导致低含量 Na 的测试结果准确度的降低。因此, 为消除 Li 的潜在干扰, 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。其介质为 0.008 g/mL 偏硼酸锂和 5 % HCl 的混合溶液。

ICP-AES 元素测试中，参考仪器数据，利用仪器配备的程序，以分析实验室常规方法进行待测元素分析谱线的选择与背景干扰的消除。各元素的分析谱线见表 2-2。

表 2-2 元素分析谱线

元素	分析谱 (nm)	元素	分析谱线 (nm)
K ₂ O	766.491	Fe ₂ O ₃	259.940
Na ₂ O	589.592	TiO ₂	336.122
Al ₂ O ₃	237.312	MnO	257.610
CaO	317.933	P ₂ O ₅	213.618
MgO	280.270	SiO ₂	251.611

(10) 干扰的影响及消除

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9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，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。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。

(11) 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，得出方法检出限如表2-3所示。本方法检出限可满足生产和科研的分析要求。

表 2-3 方法检出限

元素	分析谱线 (nm)	10 ⁻²		s	10 ⁻²
		测定值(n=12)			平均值
K ₂ O	766.491	0.054 0.085 0.043 0.032 0.015 0.052 0.046 0.044 0.068 0.021 0.013 0.010	0.040	0.023	0.070
Na ₂ O	589.592	0.021 0.024 0.050 0.045 0.043 0.051 0.041 0.043 0.018 0.0092 0.011 0.0079	0.030	0.017	0.050
Al ₂ O ₃	396.152	-0.0096 -0.012 -0.0092 0.0097 - 0.0077 -0.0083 -0.0050 -0.0076 0.0085 -0.010 0.0064 -0.0098	-0.0045	0.0079	0.024
CaO	317.933	0.00018 0.0084 0.0027 0.0062 0.0080 0.0053 0.00037 -0.0030 0.0059 -0.0024 0.0041 0.0052	0.0034	0.0038	0.011
MgO	280.270	0.0025 -0.0031 0.0012 0.0031 0.0018 -0.0027 -0.0032 -0.0032 0.0019 0.0026 0.0023 0.0012	0.0003 6	0.0026	0.0077
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	-0.0024	0.0065	0.019
TiO ₂	336.122	0.017 0.018 -0.011 -0.018 0.021 0.018 0.018 0.019 -0.024 - 0.018 0.024 -0.012	0.0044	0.019	0.056
MnO	257.610	0.0033 -0.0051 0.00031 - 0.00069 0.00045 -0.00024 - 0.00086 -0.00049 -0.00083 0.00061 -0.00077 -0.0011	- 0.0004 5	0.0019	0.0056
P ₂ O ₅	213.618	-0.012 0.0038 -0.013 -0.016 - 0.0092 0.018 0.0024 -0.014 - 0.0082 -0.013 0.015 -0.0089	-0.0047	0.012	0.035
SiO ₂	251.611	0.025 0.026 0.013 0.027 -0.035 0.019 0.026 -0.040 -0.024 - 0.035 -0.028 -0.038	-0.0054	0.030	0.089

注：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：
 $2.602 \times 4 = 10.4s$ ）。

表 2-4 元素测定范围

分析元素	分析检出限%	测定范围%	分析元素	分析检出限%	测定范围%
K	0.058	0.19-3.0	Mg	0.0046	0.015-10
Na	0.037	0.12-3.0	Fe	0.013	0.043-12
Si	0.042	0.14-30	Ti	0.034	0.11-5.0
Al	0.013	0.043-12	Mn	0.0043	0.014-5.0
Ca	0.0079	0.026-10	P	0.015	0.050-5.0

测定上限：

Si 按校准溶液最高点推算：按称取 0.1000g，定容 250mL。

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

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

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

Ca、Mg: $250\text{mL} \times 100 \mu\text{g/mL} \times 10^{-4} / 0.2500\text{g} = 10.0\%$ 。

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

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

K、Na 按校准溶液最高点推算：按称取 0.2500g，定容 250mL。

K、NA: $250\text{mL} \times 30 \mu\text{g/mL} \times 10^{-4} / 0.2500\text{g} = 3.0\%$ 。

(12) 方法准确度和精密度

为考察该方法的准确度和精密度，采用国家一级标准物质（GBW03118、GBW03119 和 GBW03120）、加拿大 CDN-GR-2 和蒙古国 CGL003，按本方法分析步骤独立处理并测定 10 次，计算其相对误差（relative error, RE）和相对标准偏差（relative standard

deviation, RSD), 结果见下表。由表 2-5 可知, 测定值与参考值相符, RE 和 RSD 均 <8.00 %, 表明本方法的准确度和精密度满足实验要求。

表2-5以石墨标准物质检测的准确度和精密度

单位: %

编号	元素含量 (%)										
		K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂
GBW 03118	推荐值	2.54	1.6	12.93	9.37	6.10	6.73	0.57	0.084	0.13	49.84
	测定值	2.56	1.62	12.45	9.42	6.18	6.80	0.55	0.082	0.12	48.74
	RE	0.78	1.25	-3.71	0.53	1.31	1.04	-3.51	-2.38	-7.69	-2.21
	RSD	1.46	4.89	0.64	1.25	1.70	1.68	1.15	1.04	4.23	1.7
GBW 03119	推荐值	2.17	1.56	13.03	5.34	5.35	6.99	0.64	0.054	0.14	49.34
	测定值	2.14	1.65	12.87	5.30	5.4	7.05	0.63	0.053	0.13	49.96
	RE	-1.38	5.77	-1.23	-0.75	0.93	0.86	-1.56	-1.85	-7.14	1.26
	RSD	6.80	1.99	3.85	1.07	4.39	5.52	1.21	2.12	5.00	5.44
GBW 03120	推荐值	0.99	0.23	5.60	0.74	0.50	1.48	0.55	0.022	0.16	10.34
	测定值	1.02	0.22	5.64	0.70	0.49	1.42	0.54	0.021	0.15	10.73
	RE	3.03	-4.35	0.71	5.41	-2.0	-4.05	-1.82	-4.55	-6.25	3.77
	RSD	2.90	3.47	2.61	1.35	3.4	2.56	2.52	7.17	3.23	4.53
加拿大 CDN- GR-2	推荐值	2.90	0.20	7.90	11.6	1.90	3.30	0.30	<0.10		57.5
	测定值	2.81	0.19	7.72	11.79	2.00	3.47	0.32		0.288	57.91
	RE	-3.10	-5.00	-2.28	1.64	5.26	5.15	6.67			0.71
	RSD	0.57	4.00	1.28	1.62	1.53	0.67	2.33			5.21
蒙古国 CGL00 3	推荐值	2.54	0.47	9.33	7.05	1.94	3.48	0.57	0.030	0.100	52.20
	测定值	2.45	0.51	9.12	6.74	1.97	3.64	0.54	0.028	0.093	52.53
	RE	-3.54	8.51	-2.25	-4.4	1.55	4.60	-5.26	-6.67	-7.00	0.63
	RSD	3.11	2.87	0.58	3.19	2.52	4.06	1.29	2.96	6.46	7.45

注: 相对误差 $RE = \frac{C_j - C_s}{C_s} \times 100$ 。 C_j : 标准物质 10 次实测的平均值。 C_s : 推荐值

由表 2-5 可以看出, 本方法的测定值与推荐值基本一致, 平均值与该标准物质的推荐值之间的相对偏差 RE 均在 20% 以内。 K₂O 的精密度(RSD)为 0.57%~6.80%、 Na₂O 的精密度(RSD)为 1.99 %~4.89 %, Al₂O₃ 的精密度(RSD)为 0.58 %~3.85%, CaO 的精密度(RSD)为 1.07%~3.19%, MgO 的精密度(RSD)为 1.53%~4.39%, Fe₂O₃ 的精密度(RSD)为 0.67%~5.52%, TiO₂ 的精密度(RSD)为 1.15%~2.52%, MnO 的精密度(RSD)为 1.04%~7.17%, P₂O₅ 的精密

度(RSD)为 3.23%~6.46%，SiO₂的精密度(RSD)为 1.7%~7.45%。K₂O 的准确度(RE)为 -3.54%~0.78%、Na₂O 的准确度(RE)为 -5.00%~8.51%、Al₂O₃的准确度(RE)为-3.71%~0.71%、CaO 的准确度(RE)为 -4.4%~5.41%、MgO 的准确度(RSD)为 -2.0%~5.26%、Fe₂O₃ 的准确度(RSD)为 -4.05%~5.15%、TiO₂ 的准确度(RSD)为 -5.26%~6.67%、MnO 的准确度(RSD)为 -6.67%~-1.85%、P₂O₅ 的准确度(RE)为 -7.69%~-1.88%、SiO₂ 的准确度(RSD)为 -2.21%~3.77%，优于 DZ/T 0130-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

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。采用密码形式发到各协作实验室：1GBW03118、2GBW03119、3GBW03120、4GBW(E)-070030、5MONGOLIA Graphite“CGL003”、6Canada 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（9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。

协作实验室：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。

计划9家实验室验证 K_2O 、 Na_2O ，但有六家实验室报上其他项目，最终统计了9家实验室的 K_2O 、 Na_2O 数据，六家实验室的其他项目数据。

（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8家实验室提供的精密度协作试验数据进行统计分析，经 Grubbs 和 Cochran 检验对数据进行了剔除。

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、氧化钠、氧化钾 8 元素分析精密度协作实验数据汇总分别见表 2-6-1、表 2-6-2、表 2-6-3、表 2-6-4、表 2-6-5、表 2-6-6、表 2-6-7、表 2-6-8、表 2-6-9、表 2-6-10。实验室测定 8 元素的单元平均值分别见表 2-7-1、表 2-7-2、表 2-7-3、表 2-7-4、表 2-7-5、表 2-7-6、表 2-7-7、表 2-7-8、表 2-7-9、表 2-7-10。标准差分别见表 2-8-1、表 2-8-2、表 2-8-3、表 2-8-4、表 2-8-5、表 2-8-6、表 2-8-7、表 2-8-8、表 2-8-9、表 2-8-10。

表 2-6-1 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					
2	49.67	48.85	10.02	60.96	52.35	57.56
	49.72	48.66	10.11	61.07	52.22	57.78
	49.60	48.79	10.05	60.81	52.19	57.62
	49.89	48.90	9.87	60.78	52.47	57.94
4	49.74	49.36	10.40	61.07	52.53	57.91
	49.80	49.29	10.32	61.06	52.47	57.85
	49.79	49.3	10.36	60.98	52.53	57.85
	49.83	49.28	10.40	61.11	52.50	57.89
6	50.00	49.50	10.44	60.85	52.20	57.05
	50.00	49.83	10.43	61.00	52.13	57.31
	50.53	49.10	10.35	61.40	52.50	57.20
	50.09	49.52	10.32	61.35	52.25	56.81
7	49.62	49.24	10.50	61.58	52.17	57.82
	49.89	49.51	10.54	61.45	52.26	57.70
	49.96	49.34	10.38	61.42	52.03	57.88
	49.73	49.21	10.48	61.40	52.08	57.92
8	49.55	49.22	10.22	60.76	52.08	57.62
	49.93	49.54	10.29	60.77	52.18	57.46
	49.77	49.10	10.28	61.22	52.34	57.57
	49.83	49.06	10.44	60.31	52.28	58.13
9	49.81	49.38	10.22	60.95	52.22	57.65
	49.58	49.21	10.02	60.81	52.09	57.89
	49.49	49.56	10.16	60.81	52.27	57.24
	50.61	49.36	10.62	60.75	52.41	57.34

表 2-6-2 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					
2	13.02	13.28	5.81	11.88	9.64	8.43
	13.11	13.43	5.99	11.72	9.52	8.34
	13.18	13.34	5.74	11.94	9.64	8.25
	13.25	13.22	5.72	11.78	9.73	8.36
4	12.91	13.12	5.56	11.40	9.08	7.68
	12.95	13.08	5.63	11.44	9.19	7.69
	12.92	13.02	5.52	11.44	9.14	7.66
	12.99	13.06	5.66	11.47	9.05	7.72
6	13.02	12.85	5.60	11.65	9.35	7.85
	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	12.85	12.99	5.62	11.45	9.22	7.85
	13.01	13.01	5.64	11.64	9.47	7.89
	12.89	13.00	5.70	11.58	9.36	8.10
	13.07	13.00	5.50	11.59	9.24	7.83
8	12.88	13.49	5.72	11.79	9.49	8.30
	12.65	13.05	5.84	11.69	9.72	8.18
	12.86	13.18	5.86	11.73	9.65	7.96
	12.70	13.22	5.89	11.36	9.60	8.40
9	12.78	13.07	5.71	11.49	9.43	7.95
	12.95	13.13	5.61	11.58	9.31	8.07
	13.08	13.09	5.69	11.51	9.43	7.91
	13.06	13.06	5.66	11.40	9.37	8.02

表 2-6-3 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					
2	9.28	5.39	0.741	0.756	6.94	11.44
	9.14	5.26	0.724	0.739	6.86	11.36
	9.22	5.37	0.727	0.747	6.73	11.25
	9.25	5.25	0.727	0.778	6.82	11.37
4	9.42	5.31	0.702	0.810	6.76	11.65
	9.39	5.30	0.721	0.772	6.69	11.72
	9.40	5.44	0.694	0.756	6.70	11.60
	9.34	5.38	0.703	0.803	6.79	11.79

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					
6	9.53	5.33	0.725	0.750	7.10	11.60
	9.50	5.36	0.731	0.766	7.01	11.40
	9.49	5.29	0.722	0.770	6.99	11.85
	9.49	5.30	0.730	0.765	7.00	11.61
7	9.20	5.41	0.750	0.820	6.72	11.53
	9.32	5.33	0.760	0.800	6.83	11.32
	9.22	5.34	0.729	0.790	6.80	11.55
	9.21	5.36	0.736	0.768	6.76	11.47
8	9.20	5.43	0.773	0.740	7.066	12.08
	9.04	5.41	0.783	0.790	6.890	11.92
	9.11	5.46	0.780	0.756	7.014	11.73
	9.34	5.41	0.770	0.783	7.005	11.95
9	9.58	5.47	0.745	0.730	7.05	11.56
	9.26	5.16	0.751	0.704	7.11	11.55
	9.26	5.27	0.740	0.719	7.07	11.61
	9.39	5.42	0.737	0.762	7.09	11.59

表 2-6-4 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					
2	6.04	5.42	0.518	1.11	2.05	1.98
	5.98	5.26	0.484	1.08	2.03	1.92
	5.86	5.29	0.489	1.05	1.86	1.89
	5.84	5.33	0.501	1.16	1.97	1.92
4	6.14	5.39	0.491	1.17	2.14	2.06
	6.18	5.40	0.522	1.14	2.12	2.01
	6.14	5.38	0.502	1.09	2.13	2.05
	6.10	5.34	0.494	1.12	2.12	1.99
6	5.95	5.25	0.490	1.05	1.95	1.95
	5.92	5.28	0.488	1.03	1.95	1.91
	5.90	5.40	0.484	1.10	2.00	1.94
	5.88	5.32	0.492	1.05	1.97	1.92
7	6.08	5.36	0.496	1.06	2.10	1.94
	6.08	5.36	0.488	1.06	2.13	1.96
	6.06	5.34	0.476	1.05	2.05	2.04
	6.12	5.41	0.484	1.06	2.11	1.91
8	6.25	5.40	0.529	1.18	2.02	2.03
	6.26	5.63	0.539	1.16	2.04	2.08
	6.34	5.61	0.544	1.19	2.10	1.97
	6.14	5.64	0.546	1.21	2.08	2.02

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					
9	6.17	5.48	0.497	1.05	1.96	1.84
	6.06	5.24	0.495	1.05	1.89	1.99
	6.06	5.27	0.479	1.04	1.99	1.97
	6.19	5.44	0.528	1.07	1.84	1.88

表 2-6-5 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					
2	6.84	6.97	1.54	5.84	3.81	3.52
	6.73	6.86	1.47	5.73	3.78	3.38
	6.67	6.91	1.51	5.68	3.70	3.45
	6.86	6.83	1.44	5.81	3.76	3.46
4	6.80	7.04	1.51	5.73	3.79	3.51
	6.76	7.00	1.51	5.74	3.78	3.53
	6.74	7.05	1.49	5.82	3.76	3.47
	6.73	7.02	1.49	5.78	3.74	3.50
6	6.85	6.90	1.45	5.75	3.50	3.45
	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	6.48	7.02	1.49	5.39	3.76	3.36
	6.61	6.89	1.51	5.32	3.72	3.26
	6.56	7.00	1.53	5.41	3.78	3.40
	6.62	7.04	1.44	5.56	3.70	3.42
8	6.49	7.02	1.50	5.79	3.77	3.37
	6.61	6.88	1.53	5.81	3.81	3.33
	6.68	7.02	1.53	5.81	3.80	3.28
	6.26	7.04	1.52	5.83	3.81	3.36
9	6.85	6.96	1.46	5.63	3.39	3.36
	6.92	7.09	1.48	5.55	3.50	3.39
	6.70	6.84	1.43	5.72	3.47	3.37
	6.72	6.98	1.58	5.71	3.65	3.23

表 2-6-6 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					
2	0.582	0.611	0.561	0.930	0.537	0.353
	0.564	0.629	0.554	0.917	0.512	0.343
	0.578	0.648	0.556	0.902	0.526	0.332
	0.567	0.622	0.561	0.911	0.521	0.334
4	0.561	0.632	0.521	0.884	0.55	0.332
	0.552	0.625	0.542	0.891	0.542	0.340
	0.583	0.643	0.523	0.882	0.551	0.323
	0.553	0.633	0.541	0.887	0.533	0.324
6	0.580	0.640	0.550	0.870	0.550	0.335
	0.570	0.630	0.550	0.865	0.555	0.340
	0.595	0.650	0.545	0.870	0.575	0.345
	0.585	0.654	0.5400	0.875	0.565	0.345
7	0.563	0.628	0.558	0.849	0.528	0.335
	0.560	0.639	0.5550	0.864	0.541	0.352
	0.559	0.636	0.540	0.866	0.541	0.336
	0.568	0.636	0.527	0.843	0.570	0.343
8	0.567	0.651	0.564	0.901	0.517	0.316
	0.576	0.628	0.561	0.915	0.536	0.308
	0.583	0.635	0.546	0.908	0.530	0.287
	0.527	0.616	0.588	0.885	0.543	0.303
9	0.565	0.617	0.527	0.898	0.556	0.305
	0.555	0.634	0.577	0.876	0.563	0.304
	0.562	0.634	0.541	0.888	0.559	0.301
	0.566	0.647	0.564	0.886	0.576	0.302

表 2-6-7 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					
2	0.0872	0.0531	0.0211	0.531	0.0289	0.0362
	0.0856	0.0543	0.0213	0.519	0.0316	0.0351
	0.0878	0.0551	0.0228	0.504	0.0289	0.0356
	0.0862	0.0534	0.0214	0.531	0.0301	0.0343
4	0.0833	0.0533	0.0231	0.497	0.0274	0.0324
	0.0821	0.0531	0.0233	0.509	0.0272	0.0318
	0.0832	0.0542	0.0212	0.510	0.0268	0.0331
	0.0831	0.0534	0.0210	0.505	0.0263	0.0315
6	0.0910	0.0565	0.0225	0.550	0.0285	0.0335
	0.0920	0.0566	0.0225	0.555	0.0285	0.0333
	0.0905	0.0551	0.0224	0.558	0.0290	0.0310
	0.0920	0.0561	0.0224	0.551	0.0284	0.0323
7	0.0825	0.0536	0.0231	0.492	0.0294	0.0345
	0.0837	0.0544	0.0230	0.498	0.0300	0.0346
	0.0844	0.0539	0.0241	0.496	0.0287	0.0334

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					
	0.0832	0.0538	0.0212	0.500	0.0310	0.0338
8	0.0836	0.0569	0.0239	0.532	0.0296	0.0369
	0.0863	0.0557	0.0244	0.531	0.0298	0.0355
	0.0864	0.0560	0.0246	0.535	0.0300	0.0346
	0.0809	0.0565	0.0245	0.535	0.0300	0.0365
9	0.089	0.056	0.023	0.499	0.031	0.034
	0.081	0.052	0.024	0.491	0.029	0.033
	0.085	0.056	0.022	0.493	0.032	0.033
	0.085	0.054	0.021	0.498	0.029	0.034

表 2-6-8 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					
2	0.149	0.143	0.189	0.0888	0.0989	0.302
	0.131	0.141	0.172	0.0867	0.0967	0.278
	0.142	0.152	0.164	0.0864	0.0943	0.274
	0.146	0.144	0.189	0.0889	0.0956	0.292
4	0.122	0.133	0.162	0.1030	0.1100	0.287
	0.113	0.130	0.173	0.1030	0.1100	0.290
	0.105	0.115	0.164	0.0995	0.1070	0.282
	0.121	0.121	0.161	0.0997	0.1050	0.291
6	0.120	0.135	0.165	0.0800	0.0925	0.285
	0.120	0.135	0.160	0.0815	0.0930	0.295
	0.129	0.140	0.165	0.0820	0.1000	0.275
	0.129	0.135	0.160	0.0814	0.0940	0.284
7	0.128	0.141	0.163	0.098	0.0990	0.300
	0.108	0.124	0.164	0.095	0.101	0.310
	0.127	0.130	0.165	0.100	0.104	0.288
	0.121	0.136	0.168	0.095	0.110	0.300
8	0.120	0.141	0.158	0.0926	0.0885	0.323
	0.113	0.126	0.169	0.0854	0.0863	0.317
	0.116	0.119	0.168	0.0898	0.0900	0.322
	0.112	0.127	0.166	0.0850	0.0946	0.340
9	0.122	0.138	0.161	0.086	0.098	0.315
	0.128	0.140	0.157	0.092	0.099	0.309
	0.123	0.135	0.160	0.093	0.098	0.313
	0.129	0.144	0.157	0.089	0.099	0.316

表 2-6-9 氧化钾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	2.54	2.17	0.99	2.34	2.54	2.90
实验室编号	测定值					
1	2.44	2.18	0.950	2.54	2.71	3.02
	2.40	2.20	0.945	2.56	2.74	3.10
	2.43	2.20	0.970	2.58	2.74	3.08
	2.43	2.19	0.960	2.56	2.70	3.10
2	2.56	2.28	1.03	2.46	2.50	2.84
	2.55	2.25	1.00	2.40	2.56	2.92
	2.58	2.24	1.01	2.42	2.53	2.90
	2.57	2.20	1.08	2.56	2.60	2.95
3	2.68	2.25	1.09	2.28	2.60	3.05
	2.67	2.35	1.05	2.34	2.58	2.98
	2.69	2.28	1.00	2.42	2.65	2.94
	2.71	2.20	0.980	2.38	2.57	3.08
4	2.50	2.15	0.952	2.50	2.56	2.80
	2.48	2.18	0.954	2.51	2.57	2.79
	2.53	2.14	0.963	2.49	2.54	2.82
	2.50	2.12	0.982	2.50	2.56	2.83
5	2.60	2.22	1.03	2.55	2.49	2.95
	2.58	2.18	0.940	2.42	2.47	2.89
	2.47	2.25	1.01	2.49	2.44	3.04
	2.72	2.13	0.938	2.52	2.35	2.85
6	2.54	2.17	0.990	2.45	2.54	2.90
	2.52	2.15	1.00	2.40	2.55	2.85
	2.50	2.13	0.980	2.42	2.56	2.90
	2.53	2.16	0.970	2.43	2.53	2.88
7	2.52	2.15	1.00	2.39	2.43	2.85
	2.52	2.16	0.992	2.43	2.53	2.84
	2.51	2.15	1.01	2.45	2.58	2.90
	2.47	2.14	0.981	2.42	2.56	2.90
8	2.47	2.14	1.01	2.32	2.45	2.78
	2.48	2.03	1.12	2.30	2.56	2.70
	2.46	2.19	1.09	2.29	2.60	2.65
	2.47	2.26	1.12	2.36	2.52	2.65
9	2.47	2.13	0.983	2.34	2.50	2.94
	2.50	2.15	1.00	2.44	2.55	2.97
	2.56	2.18	0.991	2.39	2.56	2.92
	2.55	2.16	0.996	2.28	2.61	2.92

表 2-6-10 氧化钠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	1.60	1.56	0.23	1.45	0.47	0.20

实验室编号	测定值					
1	1.52	1.70	0.186	1.51	0.518	0.208
	1.50	1.70	0.182	1.48	0.508	0.204
	1.54	1.72	0.195	1.50	0.516	0.207
	1.54	1.70	0.186	1.52	0.513	0.210
2	1.63	1.48	0.212	1.47	0.440	0.218
	1.70	1.49	0.208	1.45	0.433	0.226
	1.61	1.60	0.201	1.42	0.451	0.243
	1.65	1.53	0.211	1.54	0.442	0.232
3	1.54	1.50	0.210	1.38	0.49	0.193
	1.52	1.49	0.231	1.37	0.48	0.221
	1.50	1.52	0.221	1.40	0.50	0.201
	1.56	1.54	0.230	1.47	0.52	0.192
4	1.54	1.54	0.203	1.55	0.422	0.192
	1.54	1.51	0.221	1.54	0.430	0.200
	1.58	1.53	0.214	1.53	0.413	0.213
	1.56	1.53	0.202	1.57	0.406	0.194
5	1.68	1.56	0.207	1.49	0.49	0.190
	1.64	1.58	0.200	1.57	0.47	0.198
	1.54	1.58	0.214	1.55	0.47	0.184
	1.68	1.46	0.218	1.59	0.47	0.182
6	1.60	1.56	0.230	1.53	0.47	0.20
	1.61	1.55	0.220	1.50	0.45	0.21
	1.59	1.57	0.220	1.51	0.45	0.22
	1.62	1.58	0.230	1.53	0.46	0.20
7	1.60	1.56	0.226	1.60	0.47	0.206
	1.63	1.58	0.202	1.61	0.45	0.230
	1.59	1.55	0.223	1.63	0.51	0.211
	1.59	1.54	0.228	1.59	0.50	0.219
8	1.68	1.58	0.210	1.53	0.540	0.214
	1.58	1.65	0.230	1.48	0.539	0.201
	1.65	1.61	0.220	1.46	0.551	0.208
	1.58	1.71	0.227	1.59	0.547	0.229
9	1.61	1.53	0.238	1.51	0.447	0.197
	1.58	1.56	0.218	1.49	0.457	0.195
	1.64	1.64	0.225	1.43	0.449	0.204
	1.65	1.57	0.226	1.47	0.457	0.189

表 2-7-1 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
2	49.72	48.80	10.01	60.91	52.31	57.73
4	49.79	49.31	10.37	61.06	52.51	57.88
6	50.16	49.49	10.39	61.15	52.27	57.09

7	49.80	49.33	10.48	61.46	52.14	57.83
8	49.77	49.23	10.31	60.77	52.22	57.70
9	49.87	49.38	10.26	60.83	52.25	57.53
平均值	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62

表 2-7-2 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
2	13.14	13.32	5.82	11.83	9.63	8.35
4	12.94	13.07	5.59	11.44	9.12	7.69
6	13.10	12.76	5.59	11.77	9.29	7.87
7	12.96	13.00	5.62	11.57	9.32	7.92
8	12.77	13.23	5.83	11.64	9.62	8.21
9	12.97	13.09	5.67	11.50	9.39	7.99
平均值	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00

表 2-7-3 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
2	6.78	6.89	1.49	5.77	3.76	3.45
4	6.76	7.03	1.50	5.77	3.77	3.50
6	6.81	6.94	1.42	5.75	3.51	3.35
7	6.57	6.99	1.49	5.42	3.74	3.36
8	6.51	6.99	1.52	5.81	3.80	3.34
9	6.80	6.97	1.49	5.65	3.50	3.34
平均值	6.70	6.97	1.49	5.69	3.768	3.39

表 2-7-4 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
2	9.22	5.32	0.730	0.755	6.84	11.36
4	9.39	5.36	0.705	0.785	6.74	11.69
6	9.50	5.32	0.727	0.763	7.03	11.62
7	9.24	5.36	0.744	0.794	6.78	11.47
8	9.17	5.43	0.777	0.767	6.99	11.92
9	9.37	5.33	0.743	0.729	7.08	11.58
平均值	9.32	5.35	0.738	0.766	6.91	11.60

表 2-7-5 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
2	5.93	5.33	0.498	1.10	1.98	1.93
4	6.14	5.38	0.502	1.13	2.13	2.03
6	5.91	5.31	0.488	1.06	1.97	1.93
7	6.08	5.37	0.486	1.06	2.10	1.96
8	6.25	5.57	0.540	1.19	2.06	2.03
9	6.12	5.36	0.500	1.05	1.92	1.92
平均值	6.07	5.39	0.502	1.10	2.03	1.97

表 2-7-6 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	0.55	0.33
2	0.573	0.628	0.558	0.915	0.524	0.340
4	0.562	0.633	0.532	0.886	0.544	0.330
6	0.582	0.644	0.546	0.870	0.561	0.341
7	0.562	0.635	0.545	0.856	0.545	0.342
8	0.563	0.632	0.565	0.902	0.532	0.304

9	0.562	0.633	0.552	0.887	0.564	0.303
平均值	0.567	0.634	0.550	0.886	0.545	0.327

表 2-7-7 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	0.08	0.10	
2	0.142	0.145	0.178	0.0880	0.0960	0.287
4	0.115	0.125	0.165	0.101	0.108	0.288
6	0.124	0.136	0.162	0.0810	0.0950	0.285
7	0.121	0.133	0.165	0.0960	0.104	0.300
8	0.115	0.128	0.165	0.0880	0.0900	0.326
9	0.126	0.139	0.159	0.0900	0.0980	0.313
平均值	0.124	0.134	0.166	0.091	0.0985	0.300

表 2-7-8 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	0.500	0.030	
2	0.0870	0.0540	0.0220	0.521	0.0300	0.0350
4	0.0830	0.0540	0.0220	0.505	0.0270	0.0320
6	0.0910	0.0560	0.0220	0.554	0.0290	0.0330
7	0.0830	0.0540	0.0230	0.496	0.0300	0.0340
8	0.0840	0.0560	0.0240	0.533	0.0300	0.0360
9	0.0850	0.0540	0.0230	0.495	0.0300	0.0340
平均值	0.0855	0.0547	0.0227	0.517	0.0293	0.0340

表 2-7-9 测定实验室钾元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	2.54	2.17	0.99	2.34	2.54	2.90
1	2.43	2.19	0.956	2.56	2.72	3.08
2	2.57	2.24	1.03	2.46	2.55	2.90
3	2.69	2.27	1.03	2.36	2.60	3.01

实验室编号	水平 j					
	2.54	2.17	0.99	2.34	2.54	2.90
4	2.50	2.15	0.963	2.50	2.56	2.81
5	2.59	2.20	0.980	2.50	2.44	2.93
6	2.52	2.15	0.985	2.43	2.55	2.88
7	2.51	2.15	0.996	2.42	2.53	2.87
8	2.47	2.16	1.09	2.32	2.53	2.70
9	2.52	2.16	0.992	2.36	2.56	2.94
平均值	2.52	2.19	1.00	2.43	2.56	2.90

表 2-7-10 测定实验室钠元素的单元平均值

单位：%

实验室编号	水平 j					
	1.60	1.56	0.23	1.45	0.47	0.20
1	1.53	1.71	0.189	1.50	0.514	0.207
2	1.65	1.53	0.208	1.47	0.442	0.225
3	1.53	1.51	0.223	1.41	0.498	0.202
4	1.56	1.53	0.210	1.55	0.418	0.200
5	1.64	1.55	0.210	1.55	0.475	0.188
6	1.61	1.57	0.225	1.52	0.457	0.208
7	1.60	1.56	0.220	1.61	0.482	0.216
8	1.62	1.64	0.222	1.52	0.544	0.213
9	1.62	1.58	0.227	1.48	0.452	0.196
平均值	1.59	1.57	0.215	1.51	0.475	0.206

表 2-8-1 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
2	0.12	0.10	0.10	0.14	0.13	0.17
4	0.037	0.036	0.038	0.054	0.029	0.030
6	0.25	0.30	0.059	0.27	0.16	0.22
7	0.15	0.14	0.068	0.081	0.10	0.096
8	0.16	0.22	0.094	0.37	0.11	0.30
9	0.51	0.14	0.26	0.085	0.13	0.30

表 2-8-2 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
2	0.098	0.090	0.12	0.099	0.086	0.074
4	0.036	0.042	0.064	0.029	0.062	0.025
6	0.153	0.061	0.054	0.11	0.048	0.059
7	0.10	0.0080	0.084	0.081	0.12	0.12
8	0.12		0.075	0.19	0.097	0.19
9	0.14	0.031	0.043	0.074	0.057	0.071

表 2-8-3 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
2	0.090	0.061	0.044	0.073	0.046	0.057
4	0.031	0.022	0.012	0.041	0.022	0.025
6	0.031	0.056	0.038	0.050	0.010	0.076
7	0.064	0.067	0.039	0.10	0.037	0.071
8	0.18	0.074	0.014	0.016	0.019	0.040
9	0.10	0.10	0.065	0.079	0.11	0.073

表 2-8-4 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
2	0.060	0.073	0.0080	0.017	0.087	0.079
4	0.034	0.066	0.011	0.026	0.048	0.083
6	0.019	0.032	0.0040	0.0090	0.051	0.18
7	0.056	0.036	0.014	0.022	0.048	0.10
8	0.13	0.024	0.0060	0.023	0.074	0.14
9	0.15	0.14	0.0060	0.025	0.026	0.028

表 2-8-5 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
2	0.096	0.070	0.015	0.047	0.085	0.038
4	0.033	0.026	0.014	0.034	0.010	0.033

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
6	0.030	0.065	0.0030	0.030	0.024	0.018
7	0.025	0.030	0.0080	0.0050	0.034	0.056
8	0.082	0.11	0.0080	0.021	0.037	0.045
9	0.070	0.12	0.020	0.013	0.068	0.072

表 2-8-6 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
2	0.0090	0.016	0.0040	0.012	0.010	0.010
4	0.014	0.0070	0.011	0.0040	0.0080	0.0080
6	0.010	0.011	0.0050	0.0040	0.011	0.0050
7	0.0040	0.0050	0.014	0.011	0.018	0.0080
8	0.025	0.015	0.017	0.013	0.011	0.012
9	0.0050	0.012	0.022	0.0090	0.0090	0.002

表 2-8-7 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
2	0.0080	0.0050	0.013	0.0010	0.0020	0.013
4	0.0080	0.0080	0.0050	0.0020	0.0020	0.0040
6	0.0050	0.0030	0.0030	0.0010	0.0030	0.0080
7	0.0090	0.0070	0.0020	0.0020	0.0050	0.0090
8	0.0040	0.0090	0.0050	0.0040	0.0040	0.010
9	0.0040	0.0040	0.0020	0.0030	0.0010	0.0030

表 2-8-8 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
2	0.0010	0.0010	0.0010	0.013	0.0010	0.0010
4	0.0010	0.000	0.0010	0.0060	0.000	0.0010
6	0.0010	0.0010	0.000	0.0040	0.000	0.0010
7	0.0010	0.000	0.0010	0.0030	0.0010	0.0010
8	0.0030	0.0010	0.0000	0.0020	0.000	0.0010
9	0.0030	0.0020	0.0010	0.0040	0.0010	0.0010

表 2-8-9 关于实验室测定钾元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.017	0.010	0.011	0.016	0.021	0.038
2	0.013	0.033	0.036	0.071	0.043	0.046
3	0.017	0.063	0.050	0.060	0.036	0.064
4	0.021	0.025	0.014	0.0080	0.013	0.018
5	0.10	0.052	0.047	0.056	0.062	0.083
6	0.017	0.017	0.013	0.021	0.013	0.024
7	0.024	0.0080	0.012	0.025	0.067	0.032
8	0.0060	0.097	0.052	0.031	0.064	0.061
9	0.042	0.021	0.0070	0.068	0.045	0.024

表 2-8-10 关于实验室测定钠元素的单元标准差

协作样品编号	SMK-1	SMK-2	SMK-3	SMK-4	SMK-5	SMK-6
1	0.019	0.010	0.0050	0.017	0.0040	0.0030
2	0.039	0.054	0.0050	0.051	0.0070	0.0070
3	0.026	0.022	0.010	0.045	0.0170	0.013
4	0.019	0.013	0.0090	0.017	0.010	0.0090
5	0.066	0.057	0.0080	0.043	0.010	0.0070
6	0.013	0.013	0.0060	0.015	0.010	0.010
7	0.019	0.017	0.012	0.017	0.028	0.010
8	0.051	0.056	0.0090	0.058	0.0060	0.012
9	0.032	0.047	0.0080	0.034	0.0050	0.0060

通过 h 统计量、k 统计量、Grubbs、Cochron 检验，6 个标准物质的检测结果剔除离群值。6 个石墨矿 10 个元素各实验室统计量见表 2-9-1~表 2-9-10，表 2-10-1~表 2-10-10，表 2-11-1~表 2-11-10，表 2-12-1~表 2-12-10，统计量图 2-2-1~图 2-2-10、图 2-3-1~图 2-3-10。

表 2-9-1 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
2	-0.84	-1.91	-1.81	-0.48	0.21	0.35
4	-0.39	0.22	0.43	0.11	1.81	0.87
6	1.94	0.98	0.53	0.48	-0.090	-1.85
7	-0.33	0.30	1.09	1.70	-1.17	0.72
8	-0.52	-0.10	0.042	-1.03	-0.49	0.25
9	0.14	0.52	-0.29	-0.77	-0.27	-0.33
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-2 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
2	1.22	1.23	1.19	1.35	1.20	1.43
4	-0.29	-0.045	-0.85	-1.21	-1.40	-1.32
6	0.94	-1.63	-0.85	0.94	-0.51	-0.56
7	-0.19	-0.41	-0.64	-0.38	-0.36	-0.36
8	-1.58	0.81	1.31	0.13	1.11	0.87
9	-0.10	0.045	-0.16	-0.83	-0.044	-0.065
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-3 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
2	0.57	-1.61	0.15	0.50	0.61	0.90
4	0.43	1.29	0.44	0.52	0.64	1.60
6	0.80	-0.59	-1.92	0.36	-1.26	-0.62
7	-1.04	0.43	0.22	-1.90	0.44	-0.40
8	-1.49	0.48	1.03	0.81	0.86	-0.76
9	0.74	0.00	0.074	-0.28	-1.30	-0.72
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-4 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
2	-0.74	-0.84	-0.33	-0.46	-0.49	-1.28
4	0.57	0.13	-1.37	0.85	-1.21	0.44
6	1.49	-0.78	-0.44	-0.12	0.82	0.056
7	-0.63	0.19	0.26	1.24	-0.91	-0.70
8	-1.14	1.83	1.64	0.07	0.60	1.63
9	0.45	-0.54	0.24	-1.58	1.20	-0.14
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-5 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
2	-1.10	-0.64	-0.22	0.055	-0.58	-0.77
4	0.52	-0.080	-0.0040	0.62	1.25	1.26
6	-1.24	-0.77	-0.72	-0.75	-0.70	-0.72
7	0.10	-0.19	-0.85	-0.75	0.89	-0.06
8	1.35	1.97	1.92	1.67	0.43	1.21
9	0.37	-0.29	-0.13	-0.84	-1.28	-0.92
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-6 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
2	0.62	-1.26	0.73	1.36	-1.33	0.75
4	-0.63	-0.16	-1.56	0.0020	-0.056	0.17
6	1.78	1.80	-0.30	-0.75	1.04	0.79
7	-0.60	0.13	-0.41	-1.42	0.0080	0.80
8	-0.51	-0.30	1.32	0.76	-0.85	-1.24
9	-0.66	-0.21	0.23	0.049	1.19	-1.27
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-7 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
2	1.83	1.44	1.90	-0.45	-0.33	-0.78
4	-0.88	-1.30	-0.13	1.45	1.47	-0.72
6	0.059	0.25	-0.50	-1.35	-0.57	-0.88
7	-0.30	-0.22	-0.13	0.85	0.77	0.00
8	-0.88	-0.83	-0.087	-0.38	-1.35	1.56
9	0.16	0.66	-1.06	-0.13	-0.0030	0.82
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-8 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
2	0.35	-0.62	-1.10	0.16	0.53	0.94
4	-0.87	-1.02	-0.55	-0.53	-1.83	-1.16
6	1.85	1.16	-0.23	1.57	-0.49	-0.94
7	-0.70	-0.66	0.21	-0.91	0.45	0.11
8	-0.43	1.33	1.84	0.69	0.51	1.33
9	-0.20	-0.18	-0.17	-0.97	0.83	-0.28
5%临界值	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66

表 2-9-9 钾元素 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	-1.40	0.18	-1.13	1.61	2.18	1.57
2	0.44	1.29	0.70	0.34	-0.14	0.0030
3	2.04	1.90	0.70	-0.99	0.56	1.00
4	-0.38	-0.82	-0.97	0.85	-0.0070	-0.84
5	0.80	0.24	-0.55	0.79	-1.60	0.28
6	-0.12	-0.71	-0.42	-0.10	-0.17	-0.18
7	-0.35	-0.77	-0.15	-0.13	-0.44	-0.27
8	-0.87	-0.66	2.06	-1.47	-0.34	-1.88

9	-0.15	-0.66	-0.23	-0.90	-0.04	0.32
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

表 2-9-10 钠元素 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	-1.51	2.14	-2.21	-0.13	0.99	0.17
2	1.18	-0.76	-0.62	-0.70	-0.92	1.79
3	-1.40	-0.96	0.59	-1.82	0.55	-0.46
4	-0.85	-0.72	-0.46	0.65	-1.50	-0.67
5	0.91	-0.44	-0.48	0.70	-0.028	-1.51
6	0.25	-0.12	0.80	0.13	-0.48	0.17
7	0.20	-0.24	0.36	1.69	0.16	1.02
8	0.63	1.05	0.53	0.087	1.76	0.59
9	0.58	0.045	0.94	-0.61	-0.54	-0.67
5%临界值	1.78	1.78	1.78	1.78	1.75	1.78

表 2-10-1 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
2	0.48	0.59	0.81	0.67	1.09	0.82
4	0.15	0.20	0.30	0.27	0.24	0.14
6	0.99	1.69	0.47	1.33	1.36	1.03
7	0.60	0.77	0.54	0.40	0.86	0.46
8	0.63	1.23	0.74	1.84	0.97	1.42
9	2.00	0.81	2.05	0.42	1.12	1.42
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-2 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
2	0.87	1.00	1.57	0.91	1.06	0.71
4	0.32	0.46	0.82	0.26	0.77	0.24
6	1.35	0.68	0.69	0.99	0.59	0.56

7	0.91	0.09	1.07	0.74	1.43	1.18
8	1.01	2.05	0.96	1.77	1.19	1.81
9	1.21	0.34	0.56	0.68	0.71	0.68
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-3 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
2	0.91	0.90	1.11	1.11	0.89	0.96
4	0.31	0.33	0.29	0.62	0.43	0.42
6	0.31	0.82	0.97	0.76	0.18	1.26
7	0.64	0.98	0.97	1.53	0.70	1.18
8	1.85	1.09	0.36	0.25	0.36	0.67
9	1.06	1.50	1.64	1.20	2.09	1.21
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-4 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
2	0.67	0.99	0.86	0.80	1.48	0.68
4	0.38	0.89	1.28	1.22	0.81	0.72
6	0.21	0.43	0.48	0.42	0.86	1.60
7	0.62	0.48	1.57	1.03	0.81	0.91
8	1.45	0.32	0.68	1.12	1.26	1.26
9	1.69	1.93	0.69	1.18	0.44	0.24
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-5 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
2	1.54	0.87	1.18	1.65	1.71	0.81
4	0.52	0.33	1.09	1.19	0.19	0.71
6	0.48	0.82	0.27	1.05	0.47	0.39
7	0.40	0.38	0.65	0.18	0.68	1.19
8	1.32	1.43	0.59	0.73	0.73	0.97
9	1.12	1.51	1.60	0.44	1.36	1.53

5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
-------	------	------	------	------	------	------

表 2-10-6 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
2	0.65	1.35	0.25	1.24	0.89	1.19
4	1.09	0.64	0.81	0.41	0.72	0.98
6	0.78	0.93	0.34	0.43	0.95	0.59
7	0.30	0.41	1.03	1.18	1.52	0.97
8	1.89	1.27	1.24	1.35	0.95	1.51
9	0.37	1.07	1.61	0.95	0.76	0.23
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-7 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
2	1.19	0.75	2.03	0.55	0.63	1.51
4	1.20	1.28	0.89	0.81	0.79	0.47
6	0.79	0.39	0.47	0.35	1.12	0.96
7	1.39	1.14	0.35	1.00	1.55	1.05
8	0.54	1.42	0.81	1.50	1.13	1.17
9	0.53	0.58	0.33	1.30	0.19	0.36
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-8 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
2	0.54	0.94	0.83	2.01	1.38	0.96
4	0.31	0.50	1.30	0.93	0.52	0.85
6	0.41	0.71	0.061	0.58	0.29	1.37
7	0.44	0.35	1.28	0.54	1.05	0.69
8	1.43	0.55	0.33	0.32	0.21	1.24
9	1.79	1.98	1.37	0.61	1.61	0.69
5%临界值	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54

表 2-10-9 钾元素 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	0.43	0.21	0.34	0.36	0.46	0.79
2	0.32	0.73	1.10	1.56	0.95	0.97
3	0.43	1.38	1.54	1.31	0.79	1.33
4	0.52	0.55	0.42	0.18	0.28	0.38
5	2.56	1.14	1.47	1.22	1.37	1.72
6	0.43	0.38	0.40	0.46	0.29	0.49
7	0.60	0.18	0.38	0.55	1.48	0.67
8	0.15	2.13	1.61	0.68	1.42	1.28
9	1.06	0.46	0.23	1.50	1.00	0.49
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-10-10 钠元素 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	0.54	0.27	0.63	0.47	0.45	0.53
2	1.09	1.44	0.60	1.39	0.63	0.61
3	0.73	0.59	1.16	1.23	1.32	1.49
4	0.54	0.33	1.10	0.47	0.74	1.01
5	1.86	1.52	0.96	1.18	0.78	1.01
6	0.36	0.34	0.70	0.41	0.74	1.01
7	0.53	0.45	1.45	0.47	2.13	1.01
8	1.43	1.49	1.08	1.58	0.45	1.33
9	0.89	1.23	1.00	0.93	0.45	0.53
5%临界值	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57

表 2-11-1 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:	1.94	0.98	1.09	1.70	1.81	0.87
G1:	0.84	1.91	1.81	1.03	1.17	1.85
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-2 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:	1.22	1.23	1.31	1.35	1.20	1.43
G1:	1.58	1.63	0.85	1.21	1.40	1.32
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-3 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:	0.80	1.29	1.03	0.81	0.86	1.60
G1:	1.49	1.61	1.92	1.90	1.30	0.76
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-4 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:	1.49	1.83	1.64	1.24	1.20	1.63
G1:	1.14	0.84	1.37	1.58	1.21	1.28
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-5 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:	1.35	1.97	1.92	1.67	1.25	1.26
G1:	1.24	0.77	0.85	0.84	1.28	0.92
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-6 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:	1.78	1.63	2.22	1.08	1.42	1.22
G1:	0.98	1.39	0.85	1.96	1.30	1.61
1%临界值	2.27	2.39	2.39	2.27	2.27	2.39

5%临界值	2.13	2.22	2.22	2.13	2.13	2.22
-------	------	------	------	------	------	------

表 2-11-7 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:	1.83	1.44	1.90	1.45	1.47	1.56
G1:	0.88	1.30	1.06	1.35	1.35	0.88
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-8 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:	1.85	1.33	1.84	1.57	0.83	1.33
G1:	0.87	1.02	1.10	0.97	1.83	1.16
1%临界值	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
5%临界值	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

表 2-11-9 钾元素 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:	2.04	1.90	2.06	1.61	2.18	1.57
G1:	1.40	0.82	1.13	1.47	1.60	1.88
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

2-11-10 钠元素 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:	1.18	2.14	1.01	1.69	1.76	1.74
G1:	1.51	0.96	2.16	1.82	1.50	1.56
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 2-12-1 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	0.67	0.48	0.70	0.56	0.31	0.34
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-2 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	0.31	0.70	0.41	0.52	0.34	0.54
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-3 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	0.57	0.38	0.45	0.39	0.73	0.27
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-4 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	0.62	0.41	0.25	0.36	0.43
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-5 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	0.39	0.38	0.43	0.45	0.49	0.39
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-6 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	0.59	0.30	0.43	0.30	0.39	0.38
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-7 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	0.32	0.34	0.69	0.37	0.40	0.38
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-8 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	0.53	0.66	0.31	0.67	0.43	0.31
1%临界值	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
5%临界值	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53

表 2-12-9 钾元素 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	0.73	0.50	0.29	0.27	0.24	0.33
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 2-12-10 钠元素 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	0.39	0.26	0.24	0.28	0.51	0.25
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

以试验室为组的曼德尔统计量图：

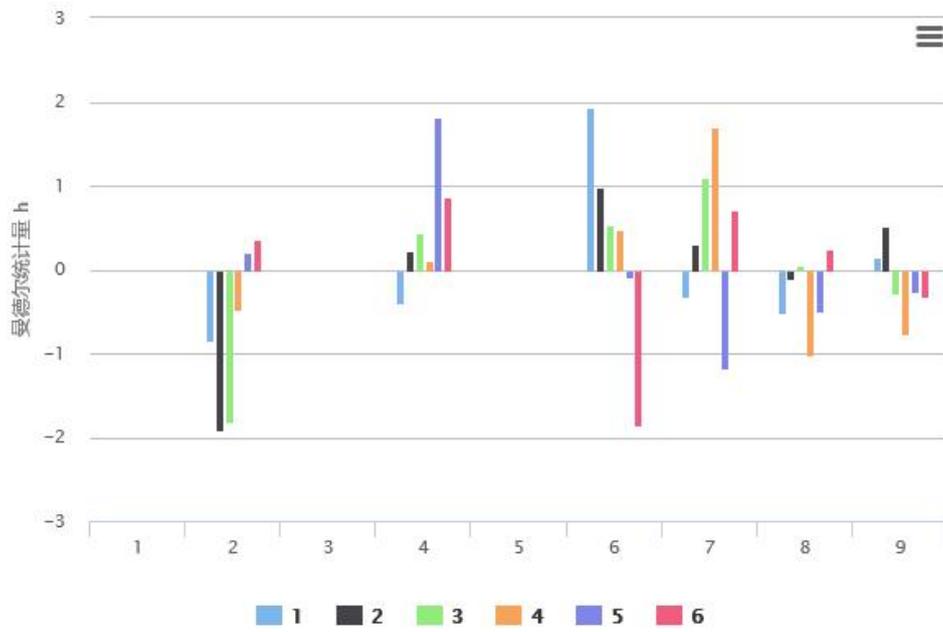


图 2-2-1 SiO₂ 的 h 统计量检验图

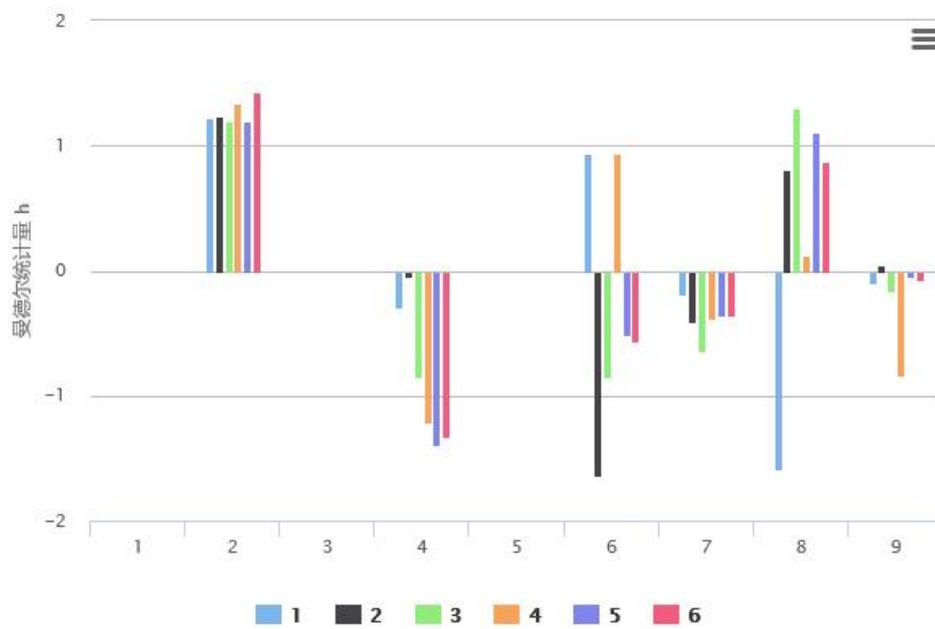


图 2-2-2 Al₂O₃ 的 h 统计量检验图

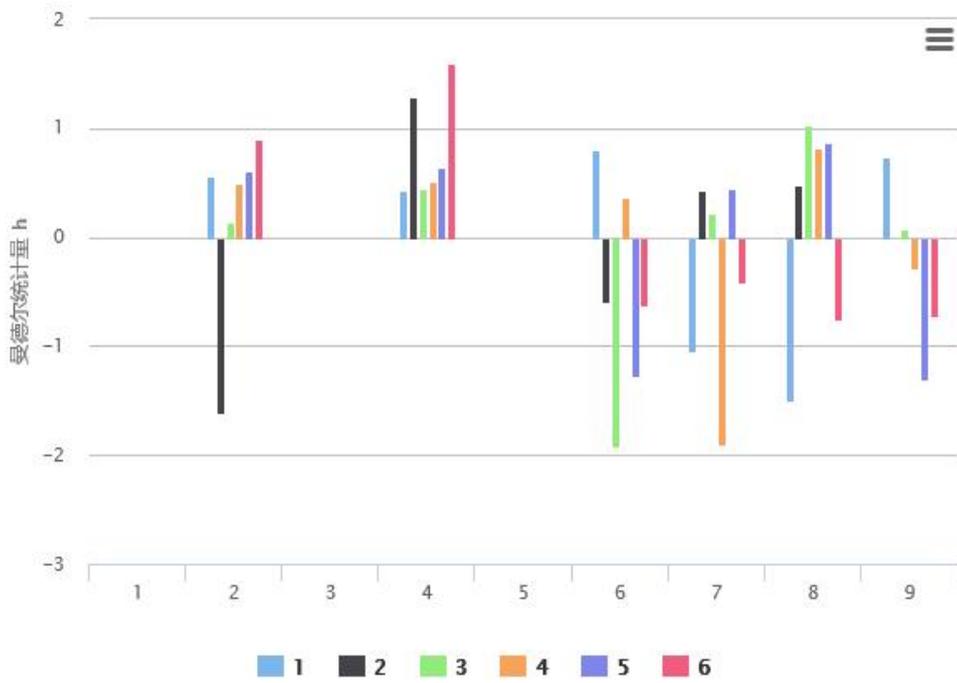


图 2-2-3 Fe₂O₃ 的 h 统计量检验图

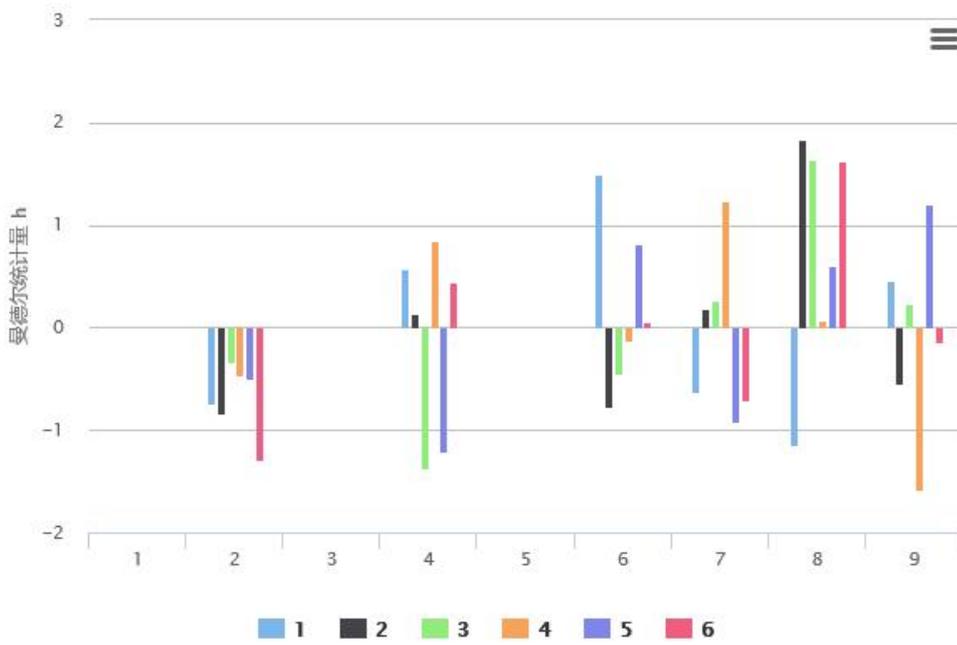


图 2-2-4 CaO 的 h 统计量检验图

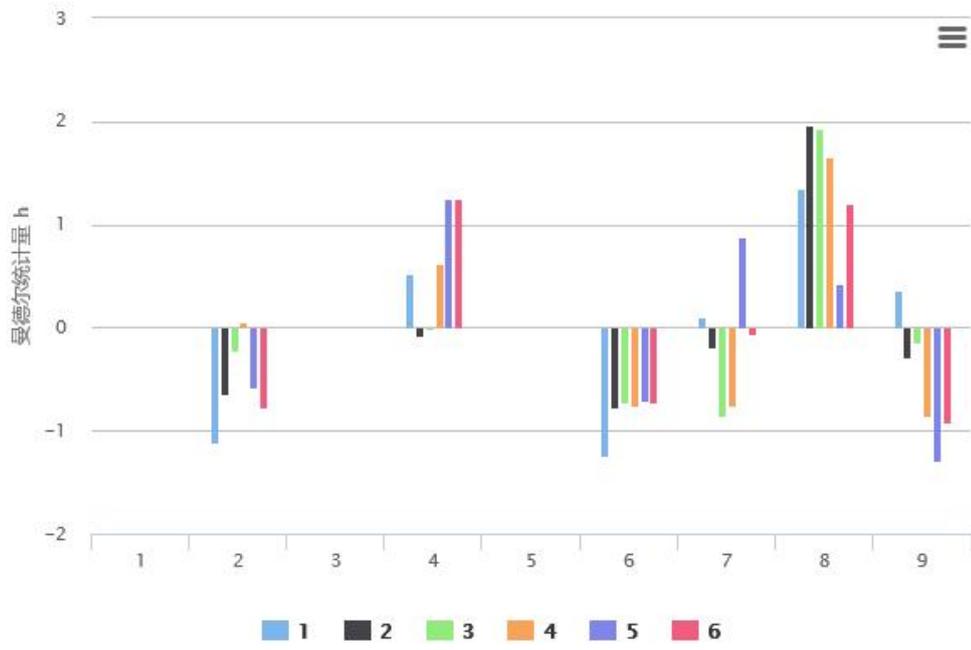


图 2-2-5 MgO 的 h 统计量检验图

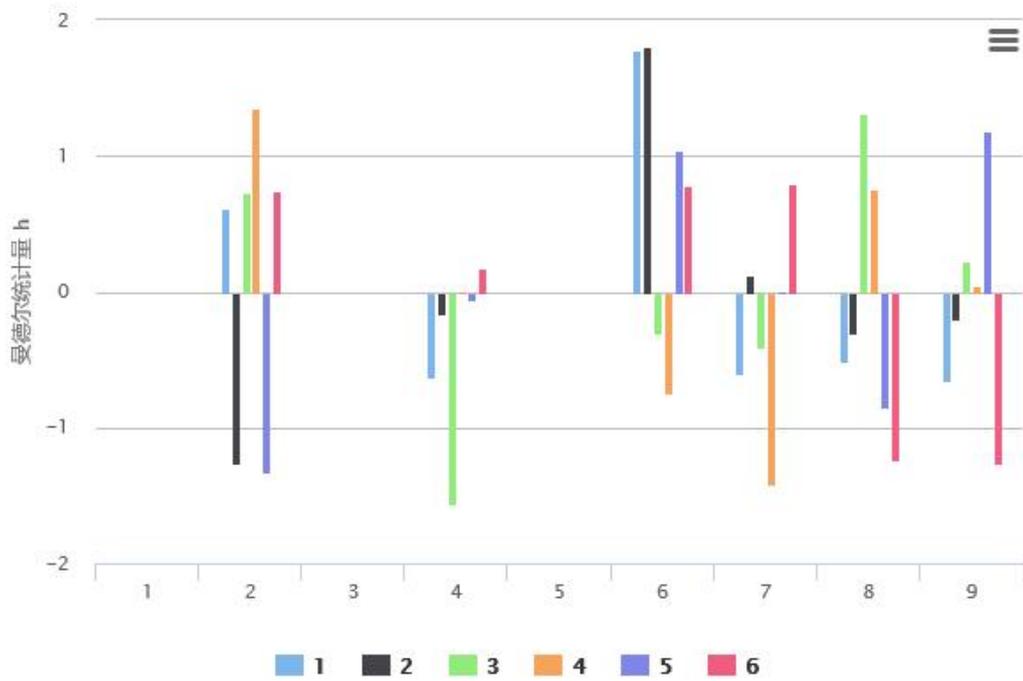


图 2-2-6 TiO₂ 的 h 统计量检验图

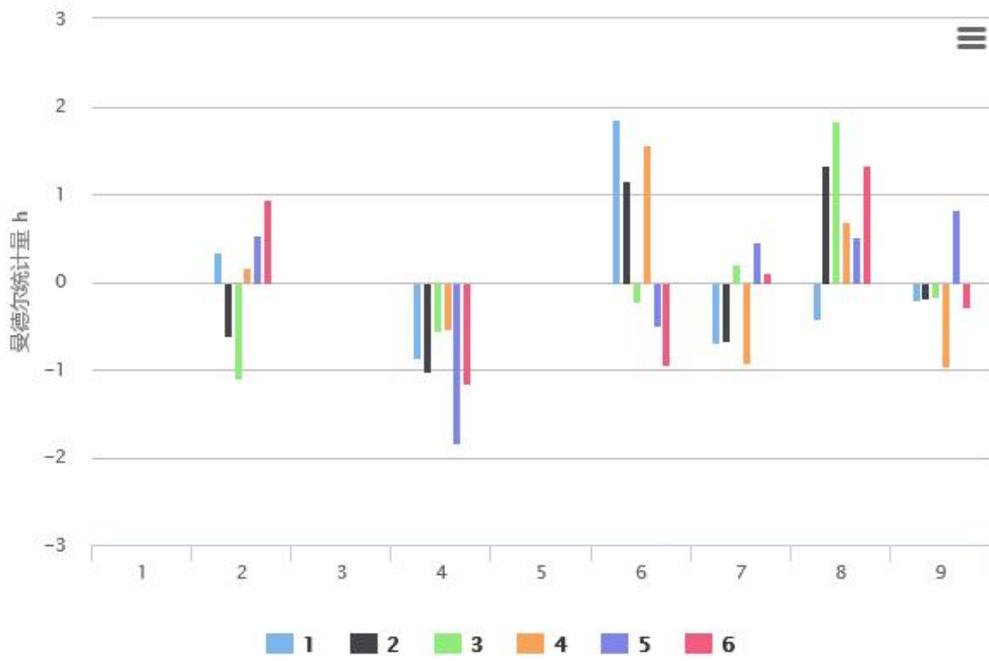


图 2-2-7 MnO 的 h 统计量检验图

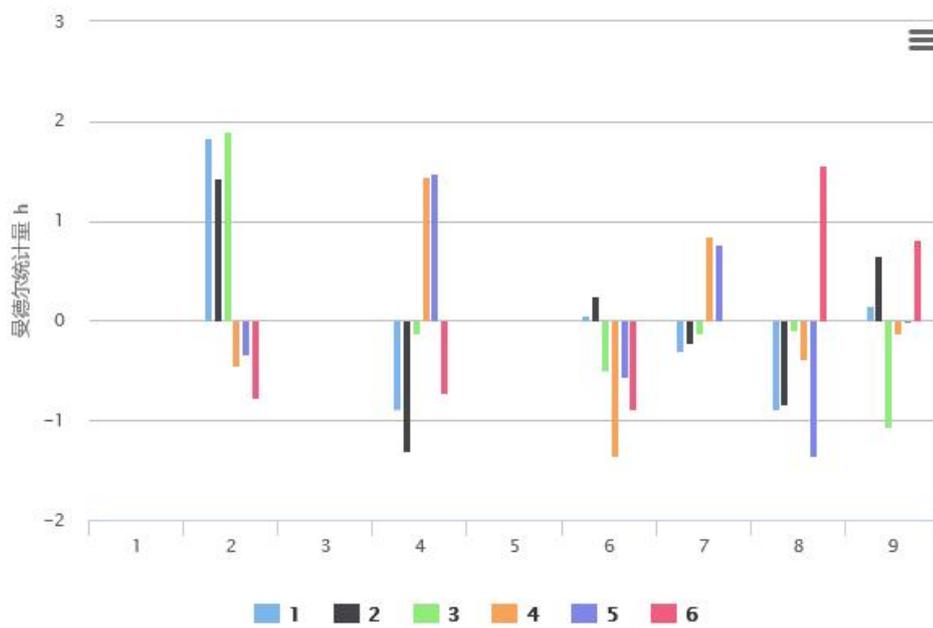


图 2-2-8 P₂O₅ 的 h 统计量检验图

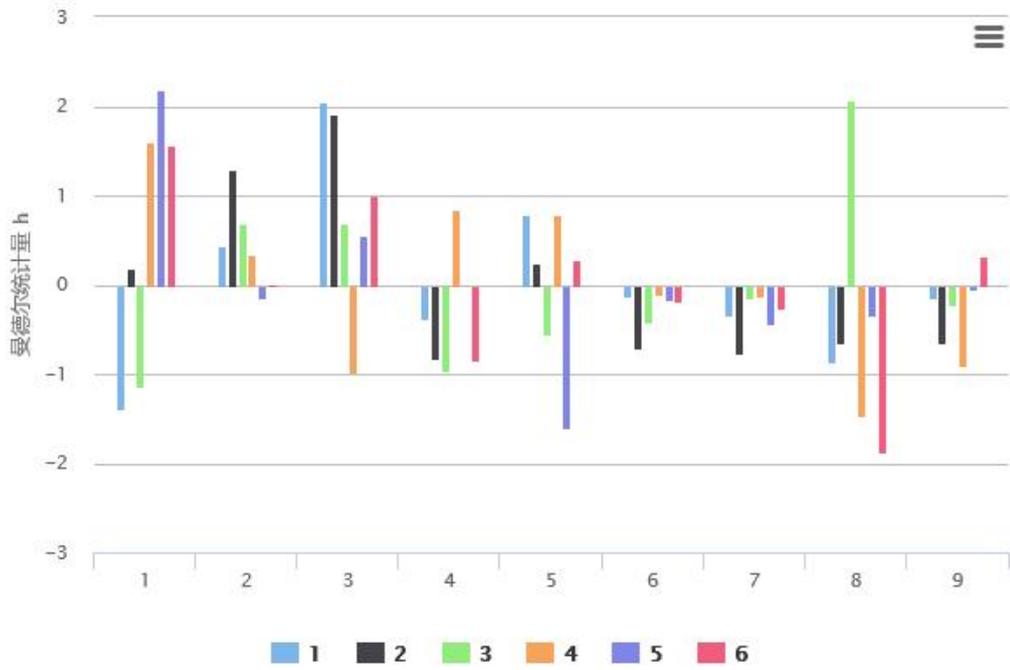


图 2-2-9 K_2O 的 h 统计量检验图

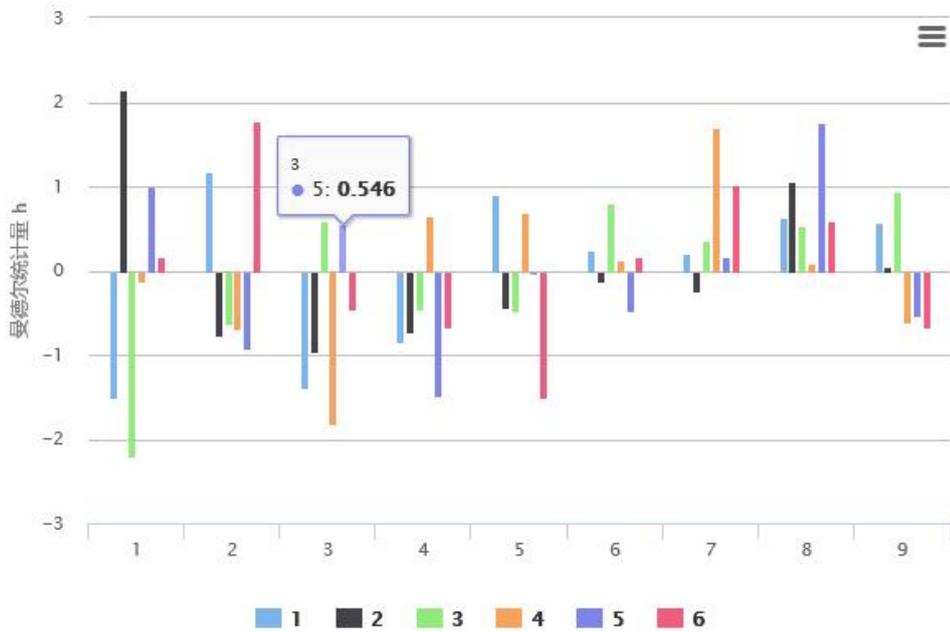


图 2-2-10 Na_2O 的 h 统计量检验图

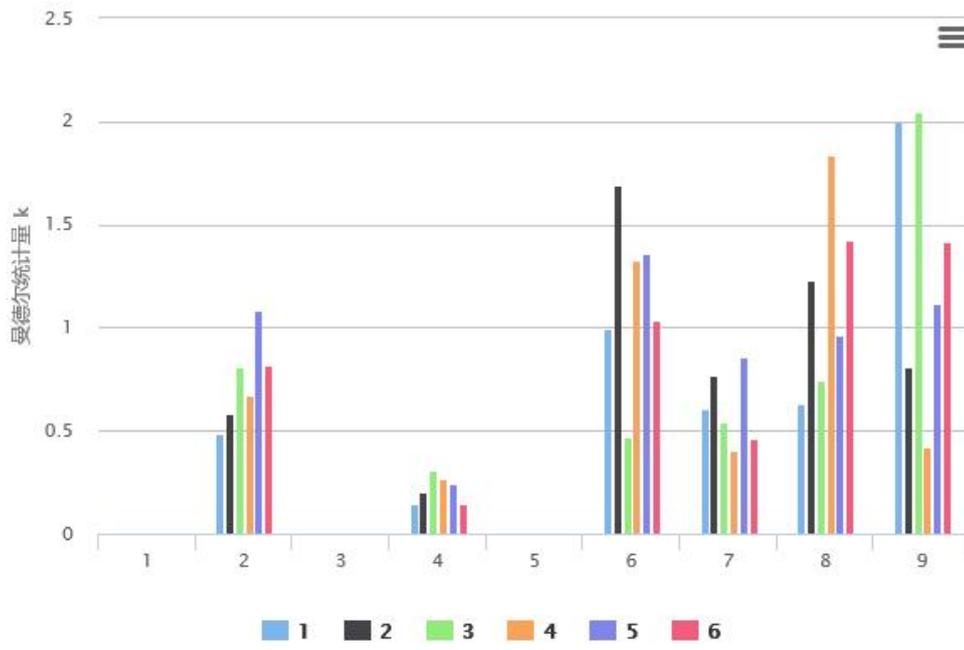


图 2-3-1 SiO₂ 的 k 统计量检验图

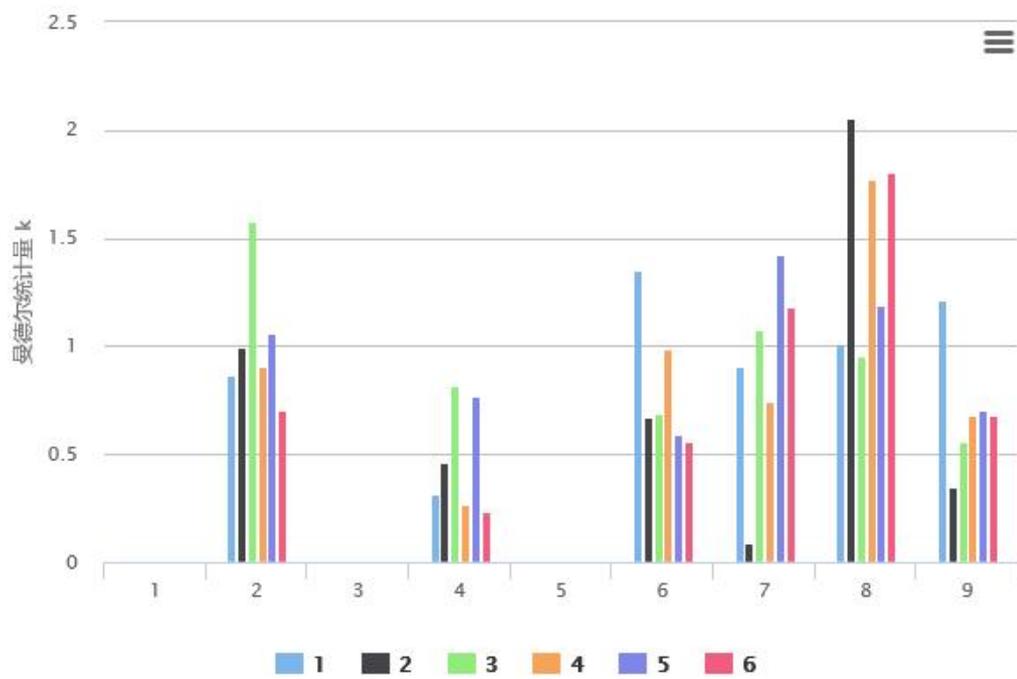


图 2-3-2 Al₂O₃ 的 k 统计量检验图

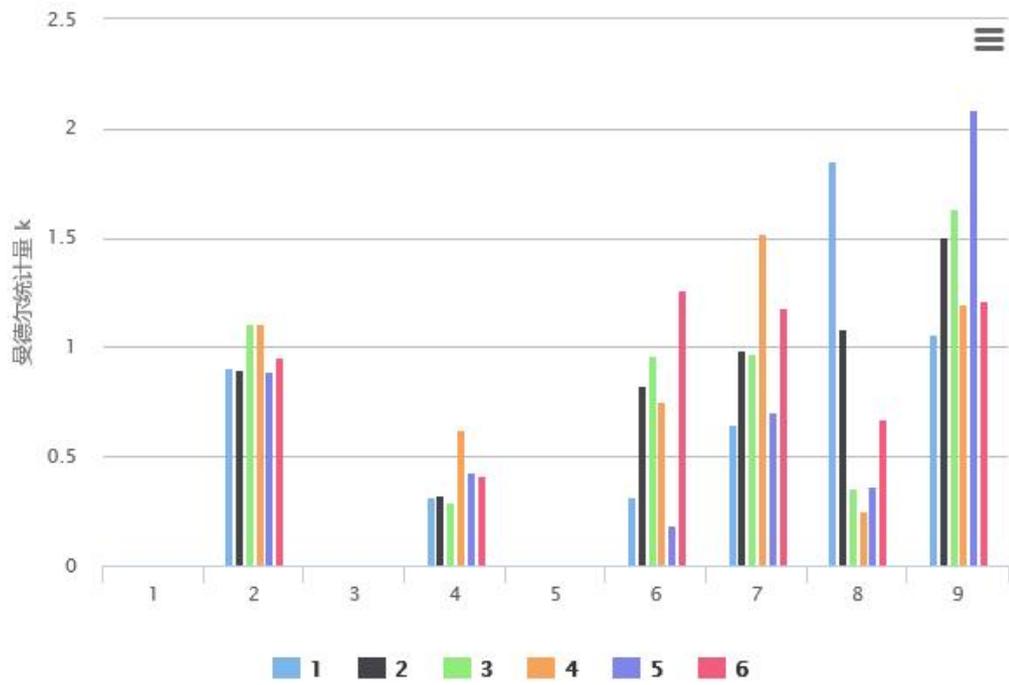


图 2-3-3 Fe₂O₃ 的 k 统计量检验图

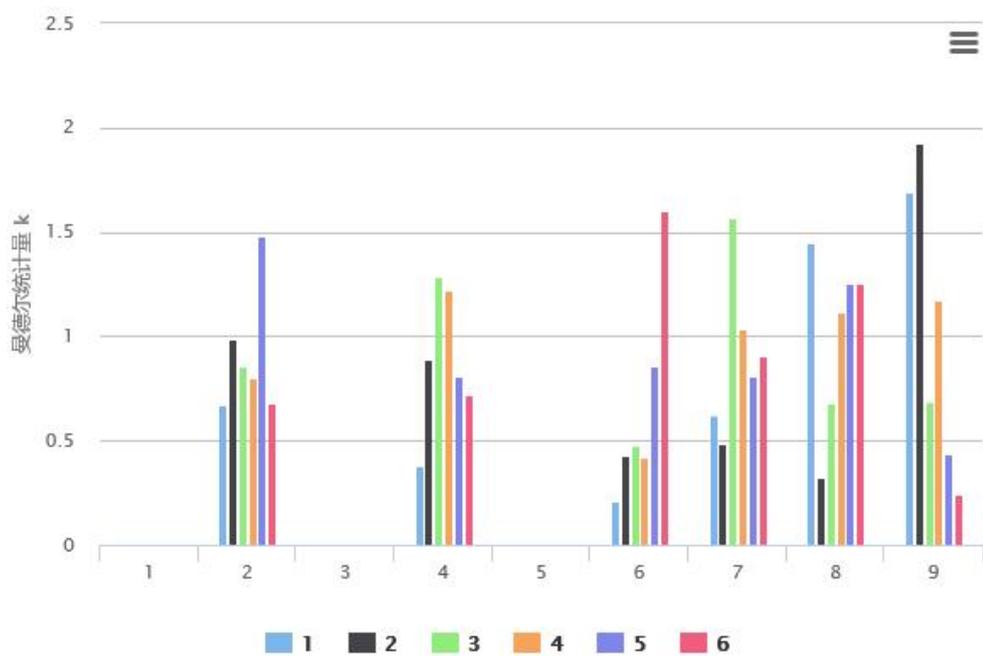


图 2-3-4 CaO 的 k 统计量检验图

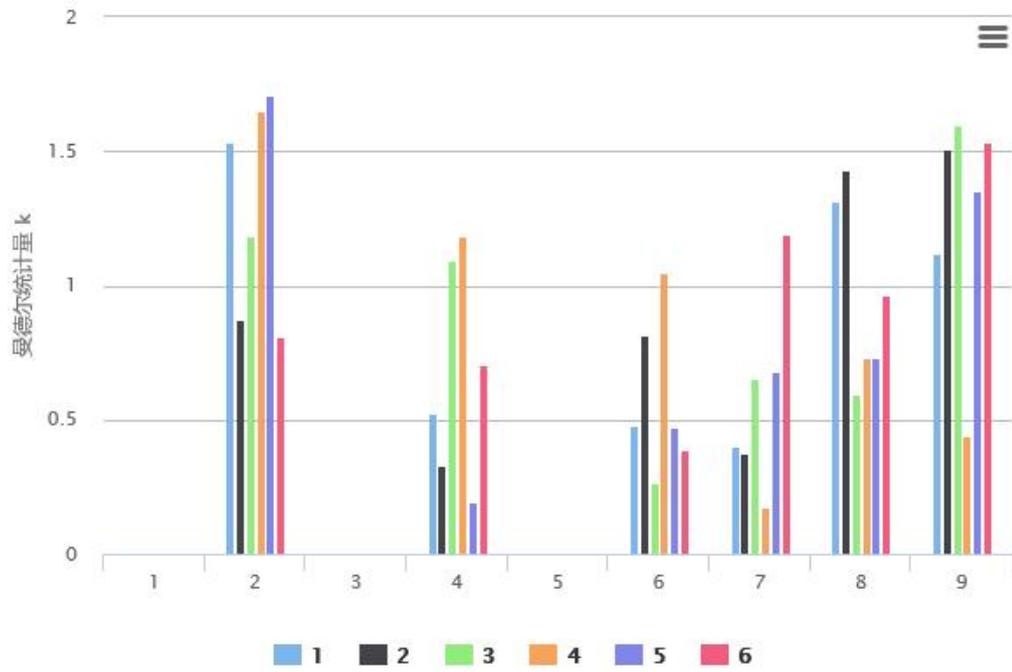


图 2-3-5 MgO 的 k 统计量检验图

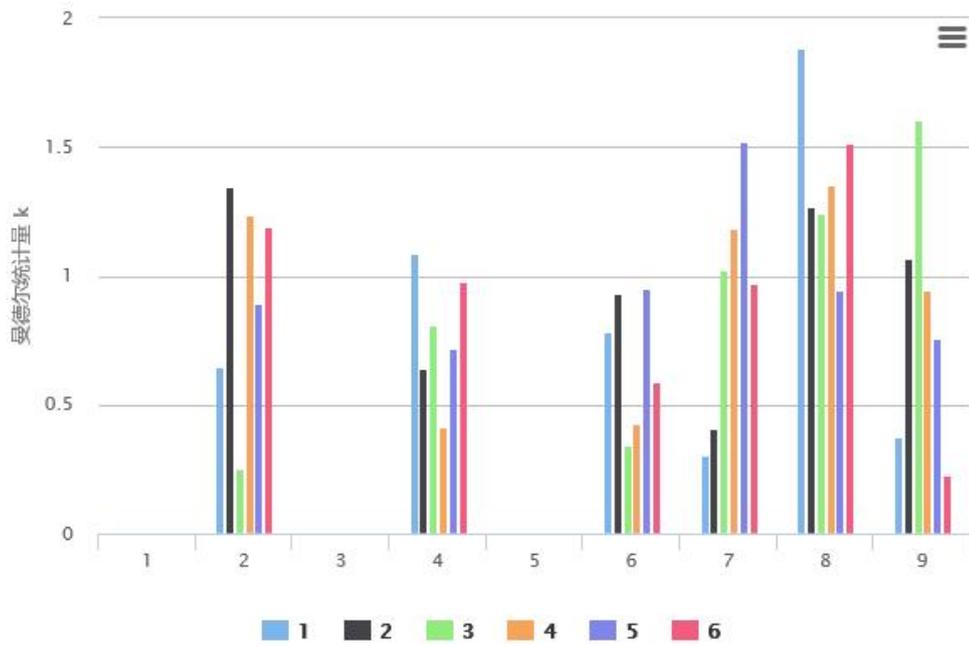


图 2-3-6 TiO₂ 的 k 统计量检验图

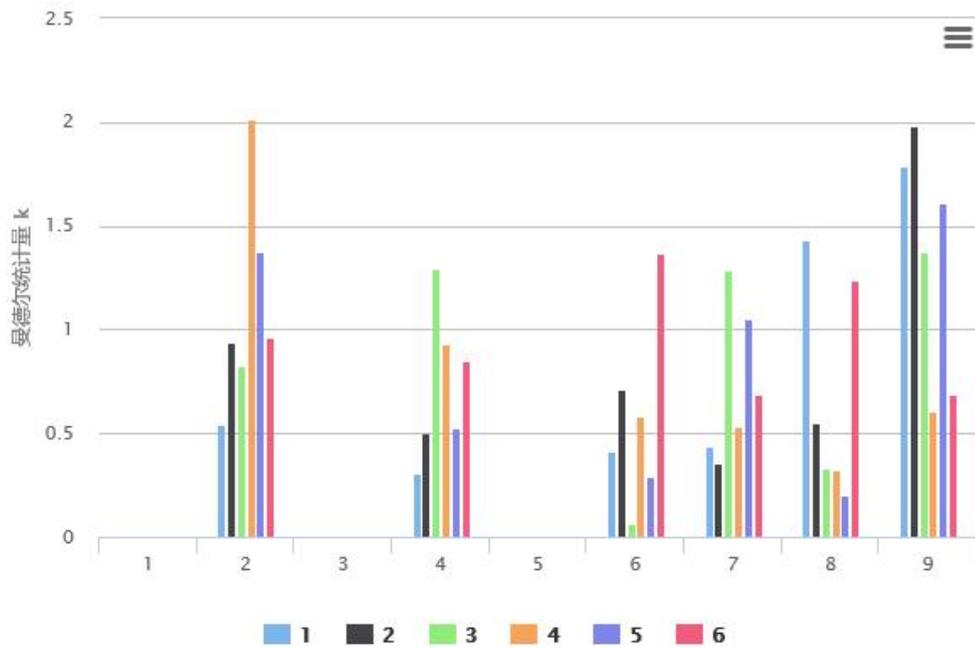


图 2-3-7 MnO 的 k 统计量检验图

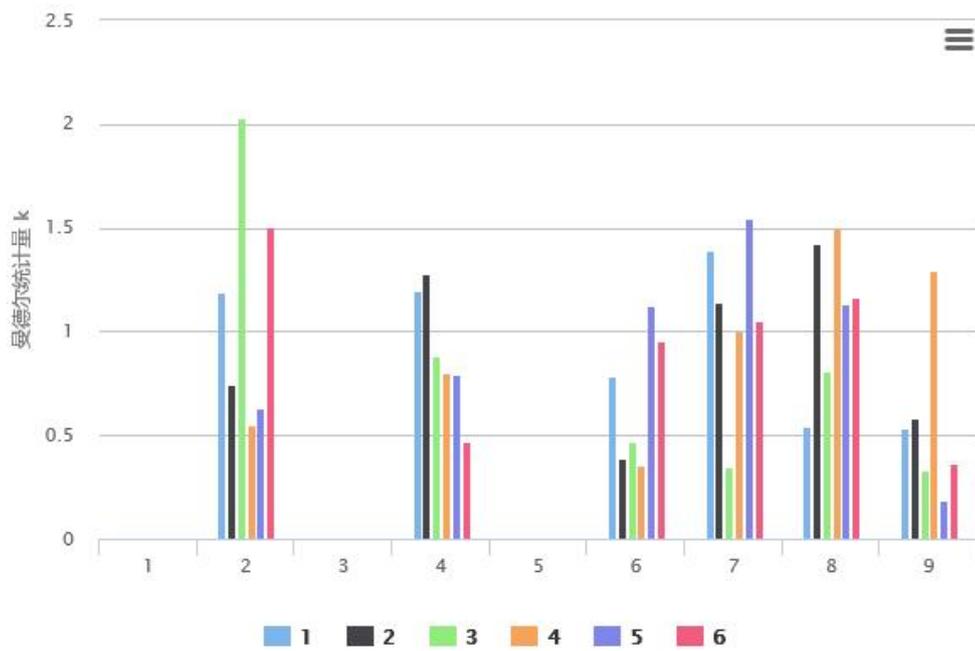


图 2-3-8 P₂O₅ 的 k 统计量检验图

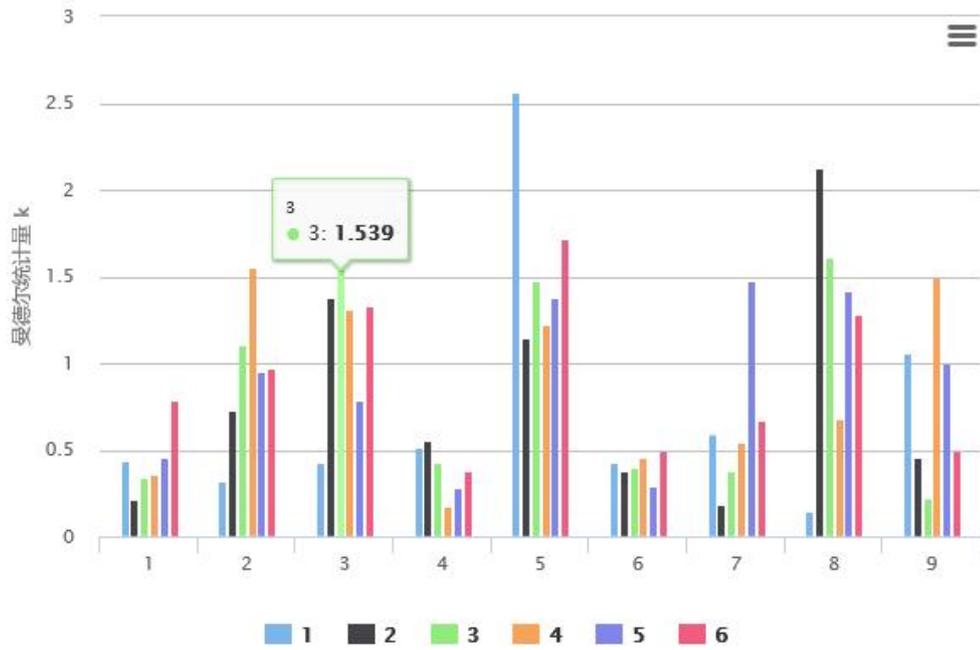


图 2-3-9 K₂O 的 k 统计量检验图

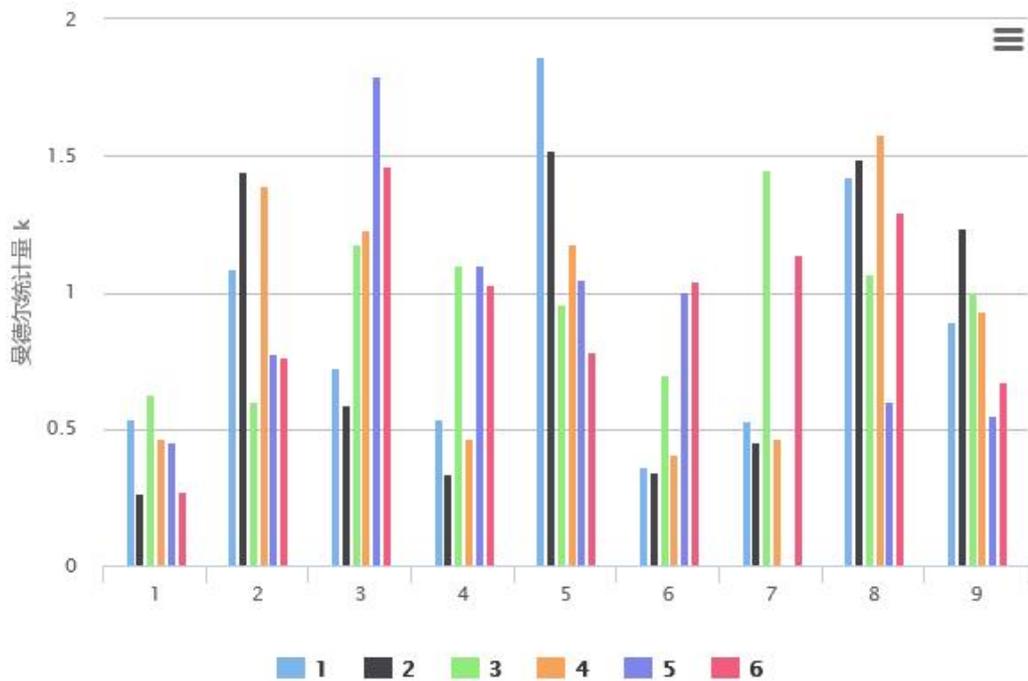


图 2-3-10 Na₂O 的 k 统计量检验图

(4) 方法重复性限与再现性限

10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2-13-1~表2-13-10。重复性和再现性计算结果分别见表2-14-1~表2-14-10。Sr、SR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2-15-1~表2-15-10； m 与 r 、 R 的关系图分别见图2-4-1~图2-4-10。精密度统计结果见表2-16-1~表2-16-10。

表2-13-1 二氧化硅：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}) (%)	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62
标准值 (μ) (%)	49.84	49.34	10.34	60.91	52.20	57.50
重复性标准差 (sr)	0.26	0.18	0.13	0.20	0.12	0.21
重复性变异系数 (%)	0.51	0.36	1.22	0.33	0.23	0.36
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.72	0.50	0.36	0.57	0.34	0.59
再现性标准差 (sR)	0.27	0.28	0.19	0.31	0.16	0.34
再现性变异系数 (%)	0.54	0.58	1.88	0.51	0.31	0.59
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.77	0.80	0.55	0.88	0.46	0.96
测量方法的偏倚 (δ)	0.011	-0.085	-0.039	0.12	0.081	0.13
$\delta - ASRa$	-0.18	-0.28	-0.17	-0.10	-0.031	-0.11
$\delta + ASRa$	0.21	0.11	0.09	0.33	0.19	0.36
相对误差 (RE) (%)	0.022	-0.17	-0.38	0.19	0.16	0.22
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-2 三氧化二铝：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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00
标准值 (μ) (%)	12.93	13.03	5.60	11.44	9.33	7.90
重复性标准差 (sr)	0.11	0.090	0.078	0.11	0.081	0.10
重复性变异系数 (%)	0.87	0.69	1.37	0.94	0.87	1.31
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.32	0.25	0.22	0.31	0.23	0.30
再现性标准差 (sR)	0.16	0.21	0.13	0.18	0.21	0.26
再现性变异系数 (%)	1.26	1.60	2.26	1.55	2.25	3.19
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.46	0.59	0.36	0.51	0.60	0.72
测量方法的偏倚 (δ)	0.050	0.049	0.085	0.18	0.064	0.10
$\delta - ASRa$	-0.063	-0.091	-0.0030	0.060	-0.077	-0.067

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
$\delta + \text{ASRa}$	0.16	0.19	0.17	0.31	0.21	0.27
相对误差 (RE) (%)	0.39	0.37	1.52	1.60	0.68	1.30
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-3 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	6.70	6.97	1.49	5.69	3.68	3.39
标准值 (μ) (%)	6.73	6.99	1.48	5.72	3.48	3.30
重复性标准差 (sr)	0.099	0.068	0.040	0.066	0.052	0.060
重复性变异系数 (%)	1.48	0.98	2.67	1.16	1.41	1.77
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.28	0.19	0.11	0.19	0.15	0.17
再现性标准差 (sR)	0.15	0.075	0.048	0.15	0.14	0.088
再现性变异系数 (%)	2.31	1.08	3.25	2.72	3.91	2.60
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.44	0.21	0.14	0.44	0.41	0.25
测量方法的偏倚 (δ)	-0.028	-0.022	0.0050	-0.027	0.20	0.089
$\delta - \text{ASRa}$	-0.13	-0.076	-0.029	-0.13	0.10	0.028
$\delta + \text{ASRa}$	0.078	0.031	0.039	0.077	0.30	0.15
相对误差 (RE) (%)	-0.42	-0.32	0.35	-0.47	5.74	2.69
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-4 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (\bar{y}) (%)	9.32	5.35	0.74	0.77	6.91	11.60
标准值 (μ) (%)	9.37	5.34	0.74	0.73	7.05	11.60
重复性标准差 (sr)	0.089	0.074	0.009	0.021	0.059	0.115
重复性变异系数 (%)	0.96	1.37	1.21	2.74	0.86	0.99
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.25	0.21	0.025	0.059	0.17	0.33
再现性标准差 (sR)	0.15	0.076	0.025	0.029	0.15	0.22
再现性变异系数 (%)	1.58	1.42	3.38	3.85	2.20	1.88
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.42	0.21	0.071	0.083	0.43	0.62
测量方法的偏倚 (δ)	-0.054	0.012	-0.0020	0.036	-0.14	0.0040
$\delta - \text{ASRa}$	-0.16	-0.043	-0.019	0.015	-0.24	-0.14

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
δ +ASRa	0.046	0.067	0.014	0.056	-0.041	0.15
相对误差 (RE) (%)	-0.58	0.23	-0.32	4.86	-2.01	0.037
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-5 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (y-) (%)	6.07	5.39	0.50	1.10	2.03	1.97
标准值 (μ) (%)	6.10	5.35	0.50	1.07	1.94	1.90
重复性标准差 (sr)	0.062	0.080	0.013	0.028	0.050	0.047
重复性变异系数 (%)	1.03	1.48	2.55	2.59	2.47	2.38
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.18	0.23	0.036	0.080	0.14	0.13
再现性标准差 (sR)	0.14	0.12	0.022	0.058	0.093	0.064
再现性变异系数 (%)	2.31	2.17	4.43	5.31	4.58	3.25
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.40	0.33	0.063	0.16	0.26	0.18
测量方法的偏倚 (δ)	-0.027	0.035	0.0020	0.027	0.085	0.065
δ -ASRa	-0.12	-0.046	-0.013	-0.012	0.022	0.021
δ +ASRa	0.066	0.12	0.017	0.066	0.15	0.11
相对误差 (RE) (%)	-0.45	0.65	0.47	2.54	4.40	3.44
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-6 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (y-) (%)	0.57	0.63	0.55	0.89	0.55	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)	0.013	0.012	0.014	0.010	0.012	0.008
重复性变异系数 (%)	2.34	1.82	2.55	1.07	2.14	2.48
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.038	0.033	0.040	0.027	0.033	0.023
再现性标准差 (sR)	0.014	0.011	0.017	0.023	0.019	0.020
再现性变异系数 (%)	2.51	1.78	3.04	2.59	3.42	6.09
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.040	0.033	0.047	0.065	0.053	0.056
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0020	-0.0060	0.000	-0.0040	-0.025	0.027
δ -ASRa	-0.013	-0.014	-0.012	-0.019	-0.038	0.013

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
δ +ASRa	0.0080	0.0020	0.011	0.011	-0.012	0.040
相对误差 (RE) (%)	-0.47	-0.91	-0.061	-0.45	-4.39	8.89
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-7 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (y-) (%)	0.12	0.13	0.17	0.091	0.10	0.30
标准值 (μ) (%)	0.13	0.14	0.16	0.082	0.10	
重复性标准差 (sr)	0.0066	0.0065	0.0062	0.0024	0.0031	0.0086
重复性变异系数 (%)	5.34	4.82	3.74	2.69	3.15	2.86
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.019	0.018	0.018	0.0069	0.009	0.024
再现性标准差 (sR)	0.011	0.0093	0.0086	0.0075	0.0070	0.018
再现性变异系数 (%)	9.22	6.90	5.17	8.23	7.09	6.10
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.032	0.026	0.024	0.021	0.020	0.052
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	-0.0060	0.0060	0.0090	-0.0010	
δ -ASRa	-0.014	-0.012	0.000	0.0040	-0.0060	
δ +ASRa	0.0020	0.0010	0.012	0.014	0.0030	
相对误差 (RE) (%)	-4.74	-4.05	3.54	10.77	-1.50	
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-8 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)	6	6	6	6	6	6
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
总平均值 (y-) (%)	0.086	0.055	0.023	0.517	0.029	0.034
标准值 (μ) (%)	0.084	0.054	0.022	0.500	0.030	
重复性标准差 (sr)	0.0018	0.0010	0.00094	0.0064	0.00093	0.00084
重复性变异系数 (%)	2.13	1.77	4.15	1.23	3.17	2.47
重复性限 (r) (2.8×sr)	0.0052	0.0027	0.0027	0.018	0.0026	0.0023
再现性标准差 (sR)	0.0035	0.0015	0.0012	0.024	0.0015	0.0016
再现性变异系数 (%)	4.08	2.65	5.43	4.57	5.08	4.82
再复性限 (R) (2.8×sR)	0.010	0.0041	0.0035	0.067	0.0042	0.0046
测量方法的偏倚 (δ)	0.0020	0.0010	0.0010	0.018	-0.0010	
δ -ASRa	-0.0010	0.000	0.000	0.0020	-0.0020	

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
δ +ASRa	0.0040	0.0020	0.0020	0.033	0.000	
相对误差 (RE) (%)	1.79	1.23	3.03	3.47	-2.22	
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-9 氧化钠量：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}) (%)	1.59	1.57	0.21	1.51	0.48	0.21
标准值 (μ) (%)	1.60	1.56	0.23	1.45	0.47	0.20
重复性标准差 (sr)	0.036	0.038	0.0084	0.037	0.013	0.010
重复性变异系数 (%)	2.23	2.40	3.89	2.43	2.71	4.65
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.10	0.11	0.024	0.10	0.037	0.027
再现性标准差 (sR)	0.055	0.070	0.013	0.066	0.041	0.014
再现性变异系数 (%)	3.45	4.45	6.19	4.35	8.56	6.84
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.16	0.20	0.038	0.19	0.12	0.040
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	0.012	-0.015	0.060	0.0060	0.0050
δ -ASRa	-0.044	-0.035	-0.024	0.015	-0.021	-0.0040
δ +ASRa	0.031	0.060	-0.0050	0.11	0.033	0.015
相对误差 (RE) (%)	-0.40	0.79	-6.62	4.15	1.30	3.17
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-13-10 氧化钾量：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}) (%)	2.53	2.18	1.00	2.43	2.56	2.90
标准值 (μ) (%)	2.54	2.17	0.99	2.34	2.54	2.90
重复性标准差 (sr)	0.040	0.045	0.032	0.046	0.045	0.048
重复性变异系数 (%)	1.58	2.08	3.22	1.88	1.76	1.65
重复性限 (r) ($2.8 \times sr$)	0.11	0.13	0.091	0.13	0.13	0.14
再现性标准差 (sR)	0.084	0.060	0.049	0.088	0.085	0.12
再现性变异系数 (%)	3.31	2.74	4.90	3.63	3.31	4.05
再现性限 (R) ($2.8 \times sR$)	0.24	0.17	0.14	0.25	0.24	0.33
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0080	0.014	0.012	0.093	0.018	0.0020

标准物质	GBW 03118	GBW 03119	GBW 03120	GBW (E)070030	CGL 003	CDN-GR-2
δ -ASRa	-0.065	-0.027	-0.022	0.034	-0.039	-0.076
δ +ASRa	0.048	0.056	0.046	0.15	0.075	0.081
相对误差 (RE) (%)	-0.33	0.67	1.20	3.98	0.71	0.073
*ASR 为测量方法偏倚的 95%置信区间						

表 2-14-1 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	0.065	0.031	0.016	0.041	0.014	0.044
sLj2	0.0083	0.049	0.022	0.055	0.012	0.071
sRj2	0.073	0.080	0.037	0.096	0.026	0.12
mj	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62
sr	0.26	0.18	0.13	0.20	0.12	0.21
sR	0.27	0.28	0.19	0.31	0.16	0.34
r	0.72	0.50	0.36	0.57	0.34	0.59
R	0.77	0.80	0.55	0.88	0.46	0.96

表 2-14-2 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	0.013	0.0081	0.0061	0.012	0.0066	0.011
sLj2	0.014	0.036	0.010	0.021	0.038	0.054
sRj2	0.027	0.044	0.016	0.033	0.045	0.065
mj	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00
sr	0.11	0.090	0.078	0.11	0.081	0.10
sR	0.16	0.21	0.13	0.18	0.21	0.26
r	0.32	0.25	0.22	0.31	0.23	0.30
R	0.46	0.59	0.36	0.51	0.60	0.72

表 2-14-3 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	0.0099	0.0046	0.0016	0.0044	0.0027	0.0036
sLj2	0.014	0.0010	0.00076	0.020	0.018	0.0042
sRj2	0.024	0.0057	0.0023	0.024	0.021	0.0078
mj	6.70	6.97	1.49	5.69	3.68	3.39
sr	0.099	0.068	0.040	0.066	0.052	0.060
sR	0.15	0.075	0.048	0.15	0.14	0.088
r	0.28	0.19	0.11	0.19	0.15	0.17
R	0.44	0.21	0.14	0.44	0.34	0.25

表 2-14-4 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	0.0080	0.0054	0.000080	0.00044	0.0035	0.013
sLj2	0.014	0.00035	0.00054	0.00043	0.020	0.034
sRj2	0.022	0.0058	0.00062	0.00087	0.023	0.048
mj	9.32	5.35	0.74	0.77	6.91	11.60
sr	0.089	0.074	0.0089	0.021	0.059	0.12
sR	0.15	0.076	0.025	0.029	0.15	0.22
r	0.25	0.21	0.025	0.059	0.17	0.33
R	0.42	0.21	0.071	0.083	0.43	0.62

表 2-14-5 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	0.0039	0.0063	0.00016	0.00081	0.0025	0.0022
sLj2	0.016	0.0073	0.00033	0.0026	0.0061	0.0019
sRj2	0.020	0.014	0.00050	0.0034	0.0086	0.0041
mj	6.07	5.39	0.50	1.10	2.03	1.97
sr	0.062	0.080	0.013	0.028	0.050	0.047
sR	0.14	0.12	0.022	0.058	0.093	0.064
r	0.18	0.23	0.036	0.080	0.14	0.13
R	0.40	0.33	0.063	0.16	0.26	0.18

表 2-14-6 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	0.00018	0.00013	0.00020	0.000090	0.00014	0.000070
sLj2	0.000030	-0.000010	0.000080	0.00044	0.00021	0.00033
sRj2	0.00020	0.00013	0.00028	0.00053	0.00035	0.00040
mj	0.57	0.63	0.55	0.89	0.54	0.33
sr	0.013	0.012	0.014	0.0095	0.012	0.0081
sR	0.014	0.011	0.017	0.023	0.019	0.020
r	0.038	0.033	0.040	0.027	0.033	0.023
R	0.040	0.032	0.047	0.065	0.053	0.056

表 2-14-7 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	0.000040	0.000040	0.000040	0.000010	0.000010	0.000070
sLj2	0.000090	0.000040	0.000040	0.000050	0.000040	0.00026

sRj2	0.00013	0.000090	0.000070	0.000060	0.000050	0.00033
mj	0.12	0.13	0.17	0.091	0.10	0.30
sr	0.0066	0.0065	0.0062	0.0024	0.0031	0.0086
sR	0.011	0.0093	0.0086	0.0075	0.0070	0.018
r	0.019	0.018	0.018	0.0069	0.0088	0.024
R	0.032	0.026	0.024	0.021	0.020	0.052

表 2-14-8 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	0	0	0.000040	0	0
sLj2	0.000010	0	0	0.00052	0	0
sRj2	0.000010	0	0	0.00056	0	0
mj	0.086	0.055	0.023	0.52	0.029	0.034
sr	0.0018	0.00097	0.00094	0.0064	0.00093	0.00084
sR	0.0035	0.0015	0.0012	0.024	0.0015	0.0016
r	0.0052	0.0027	0.0027	0.018	0.0026	0.0024
R	0.0099	0.0041	0.0035	0.067	0.0042	0.0046

表 2-14-9 钾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	0.0016	0.0021	0.0010	0.0021	0.0020	0.0023
sLj2	0.0054	0.0015	0.0014	0.0057	0.0052	0.012
sRj2	0.0070	0.0036	0.0024	0.0078	0.0072	0.014
mj	2.53	2.18	1.00	2.43	2.56	2.90
sr	0.040	0.045	0.032	0.046	0.045	0.048
sR	0.084	0.060	0.049	0.088	0.085	0.12
r	0.11	0.13	0.091	0.13	0.13	0.14
R	0.24	0.17	0.14	0.25	0.24	0.33

表 2-14-10 钠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	0.0013	0.0014	0.000070	0.0014	0.00017	0.000090
sLj2	0.0018	0.0035	0.00011	0.0030	0.0015	0.00011
sRj2	0.0030	0.0049	0.00018	0.0043	0.0017	0.00020
mj	1.59	1.57	0.22	1.51	0.48	0.21
sr	0.036	0.038	0.0084	0.037	0.013	0.0096
sR	0.055	0.070	0.013	0.066	0.041	0.014
r	0.10	0.11	0.024	0.10	0.037	0.027

R	0.16	0.20	0.038	0.19	0.12	0.040
---	------	------	-------	------	------	-------

表 2-15-1 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	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62
s _r	0.26	0.18	0.13	0.20	0.12	0.21
b	0.0050					
s _r =b _m	0.25	0.25	0.052	0.31	0.26	0.29
关系式 I (sR)						
m _j	49.85	49.25	10.30	61.03	52.28	57.62
s _R	0.27	0.28	0.19	0.31	0.16	0.34
b	0.0073					
s _R =b _m	0.36	0.36	0.075	0.45	0.38	0.42

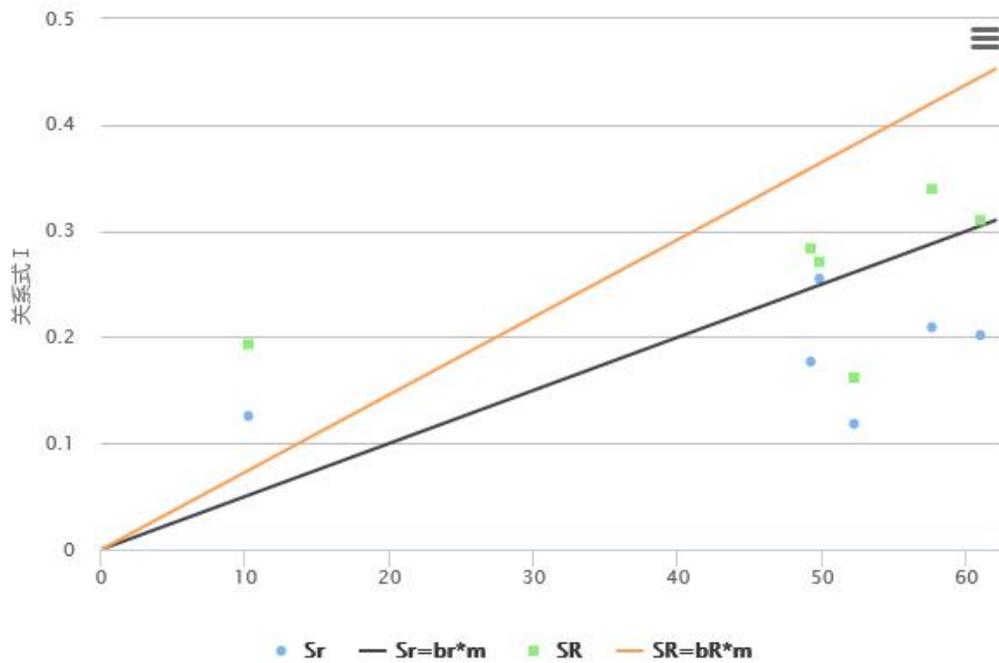


图 2-4-1 硅的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-1 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=0.005m	R=0.0073 m
注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-2 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	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00
sr	0.11	0.09	0.078	0.11	0.081	0.10
b	0.0101					
sr=bm	0.13	0.13	0.057	0.12	0.095	0.081
关系式 I (sR)						
mj	12.98	13.08	5.69	11.62	9.39	8.00
sR	0.16	0.21	0.13	0.18	0.21	0.26
b	0.0202					
sR=bm	0.26	0.26	0.11	0.23	0.19	0.16

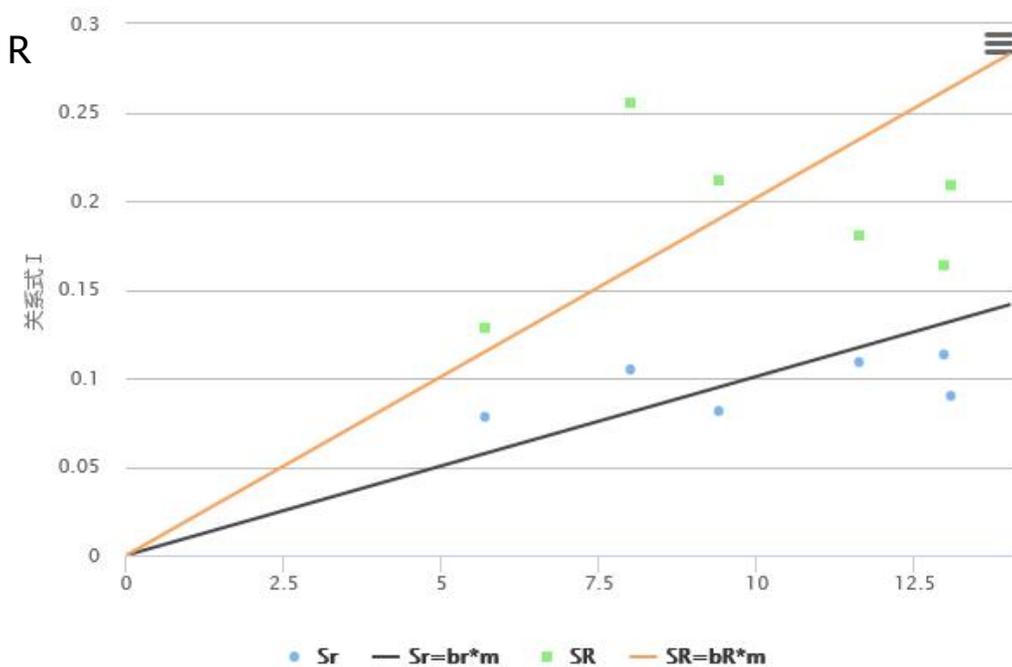


图 2-4-2 铝的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-2 铝的精密度

元素	水平范围 m(10 ⁻²)	重复性限 r	再现性限 R
铝	5-15	r=0.0101m	R=0.0202m
注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-3 铁精密度与 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	6.70	6.97	1.49	5.69	3.68	3.39
sr	0.10	0.068	0.040	0.066	0.052	0.060
b	0.0158					
sr=bm	0.11	0.11	0.024	0.090	0.058	0.054
关系式 I (sR)						
mj	6.70	6.97	1.49	5.69	3.68	3.39
sR	0.15	0.075	0.048	0.15	0.14	0.088
b	0.0264					
sR=bm	0.18	0.18	0.039	0.15	0.10	0.090

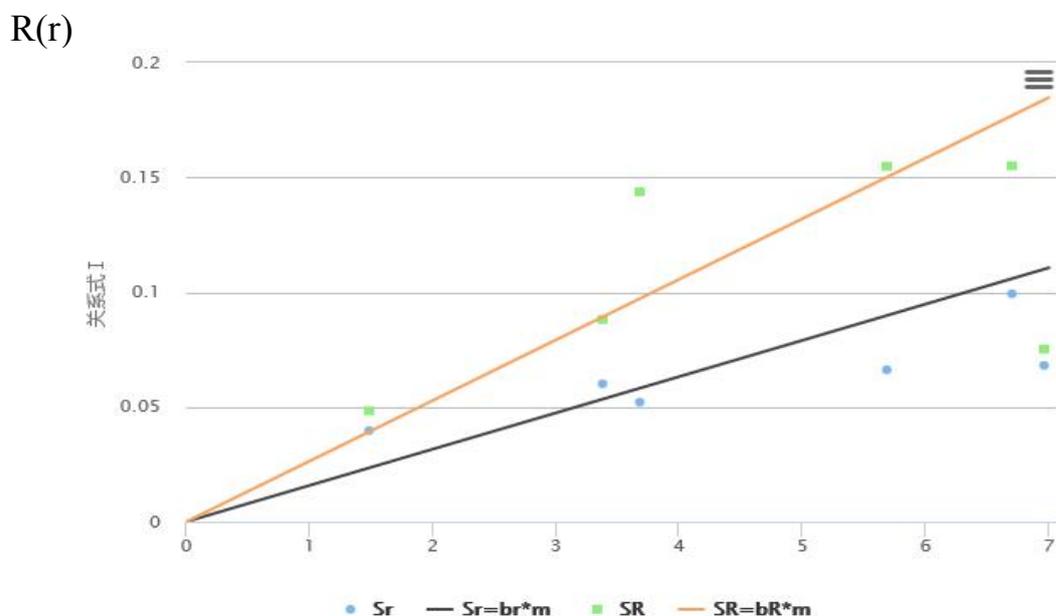


图 2-4-3 铁的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-3 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	1-10	$r=0.0158m$	$R=0.0264m$
注:本精密密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-4 钙精密密度与 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 I (sr)						
mj	9.32	5.35	0.74	0.77	6.91	11.60

sr	0.089	0.074	0.0089	0.021	0.059	0.12
b	0.0135					
sr=br	0.13	0.072	0.010	0.010	0.093	0.16
关系式 I (sR)						
mj	9.32	5.35	0.74	0.77	6.91	11.60
sR	0.15	0.076	0.025	0.029	0.15	0.22
b	0.0239					
sR=br	0.22	0.13	0.018	0.018	0.17	0.28

R(r)

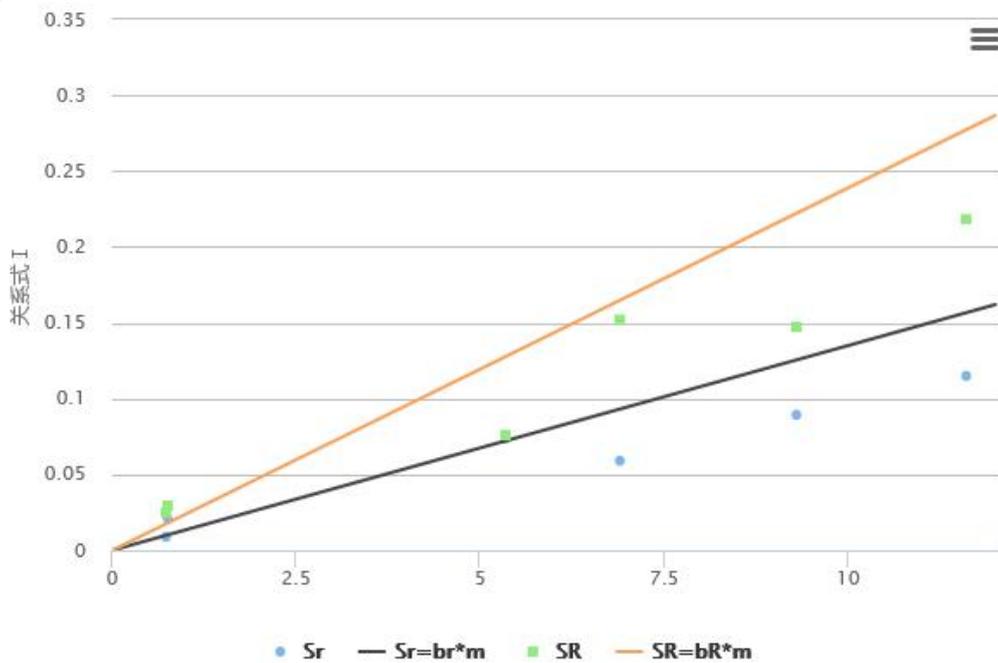


图 2-4-4 钙的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-4 钙的精密度的

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
钙	0.5-15	$r=0.0135m$	$R=0.0239m$
注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-5 镁精密度与 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	256.2278	157.6182	6111.0168	1239.2427	399.1131	457.7241
s1	$0.0094 + 0.0120 m$					
s1j	0.0821	0.0739	0.0154	0.0225	0.0336	0.0329
W1j	148.3800	183.2864	4207.9503	1969.1279	883.5065	922.1940
s2	$0.0103 + 0.0139 m$					
s2j	0.0946	0.0851	0.0172	0.0255	0.0384	0.0376

W2j	111.6355	138.1119	3365.5484	1537.5598	678.2495	708.4757
s3	0.0101 + 0.0140 m					
s3j	0.0951	0.0855	0.0171	0.0254	0.0384	0.0376
W3j	110.5592	136.8672	3419.4246	1546.3645	677.3120	707.7148
s4	0.0100 + 0.0140 m					
s4j	0.0953	0.0856	0.0170	0.0254	0.0384	0.0376
关系式 II (sR)						
W0j	50.9500	73.5384	2017.2644	294.6593	116.3580	245.5745
s1	0.0150 + 0.0226 m					
s1j	0.1520	0.1365	0.0263	0.0398	0.0607	0.0593
W1j	43.2771	53.6721	1442.1460	632.8307	271.5165	283.9575
s2	0.0183 + 0.0242 m					
s2j	0.1655	0.1489	0.0305	0.0449	0.0674	0.0660
W2j	36.4936	45.1228	1075.3717	495.7341	220.0687	229.8124
s3	0.0190 + 0.0239 m					
s3j	0.1640	0.1476	0.0309	0.0452	0.0673	0.0659
W3j	37.1898	45.9267	1044.0599	490.4957	220.6953	230.3307
s4	0.0192 + 0.0237 m					
s4j	0.1634	0.1470	0.0311	0.0452	0.0673	0.0659

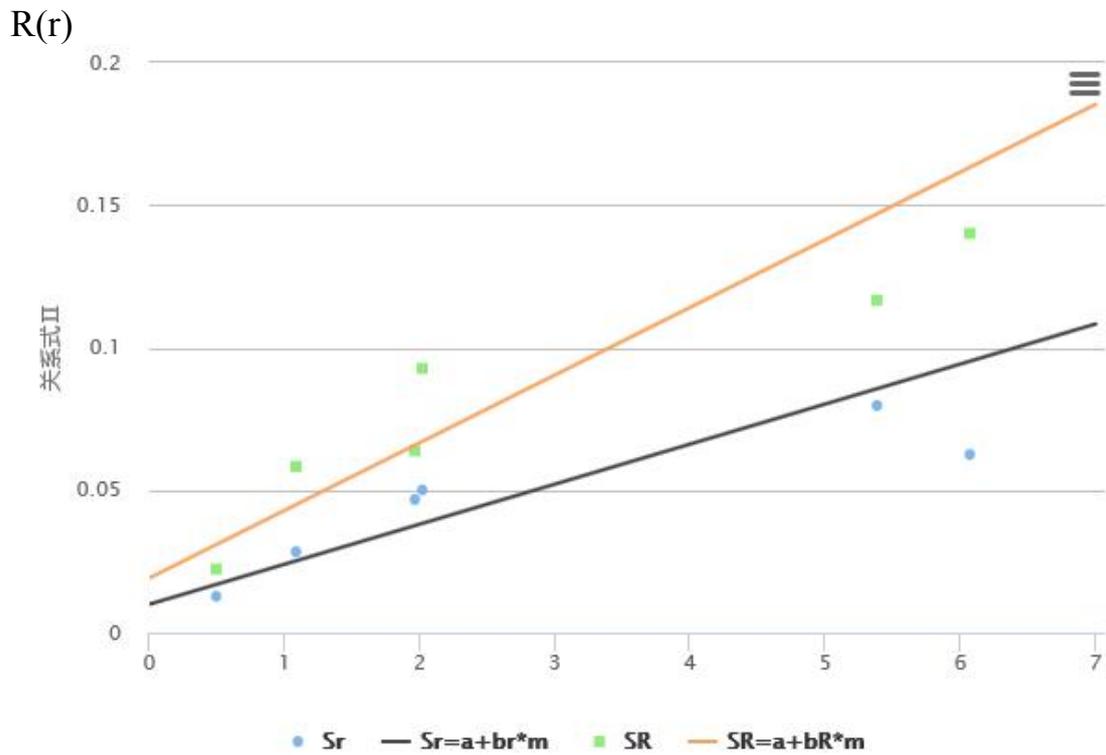


图 2-4-5 镁的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

元素	水平范围 m(10 ⁻²)	重复性限 r	再现性限 R
----	---------------------------	--------	--------

镁	0.2-8	$r=0.0100+0.0140m$	$R=0.0192+0.0237m$
注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-16-5 镁的精密度

表 2-15-6 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)						
mj	0.57	0.63	0.55	0.89	0.54	0.33
sr	0.013	0.012	0.014	0.010	0.012	0.008
b	0.0207					
sr=bm	0.012	0.013	0.011	0.018	0.011	0.0068
关系式 I (sR)						
mj	0.57	0.63	0.55	0.89	0.54	0.33
sR	0.014	0.011	0.017	0.023	0.019	0.020
b	0.0324					
sR=bm	0.018	0.021	0.018	0.029	0.018	0.011

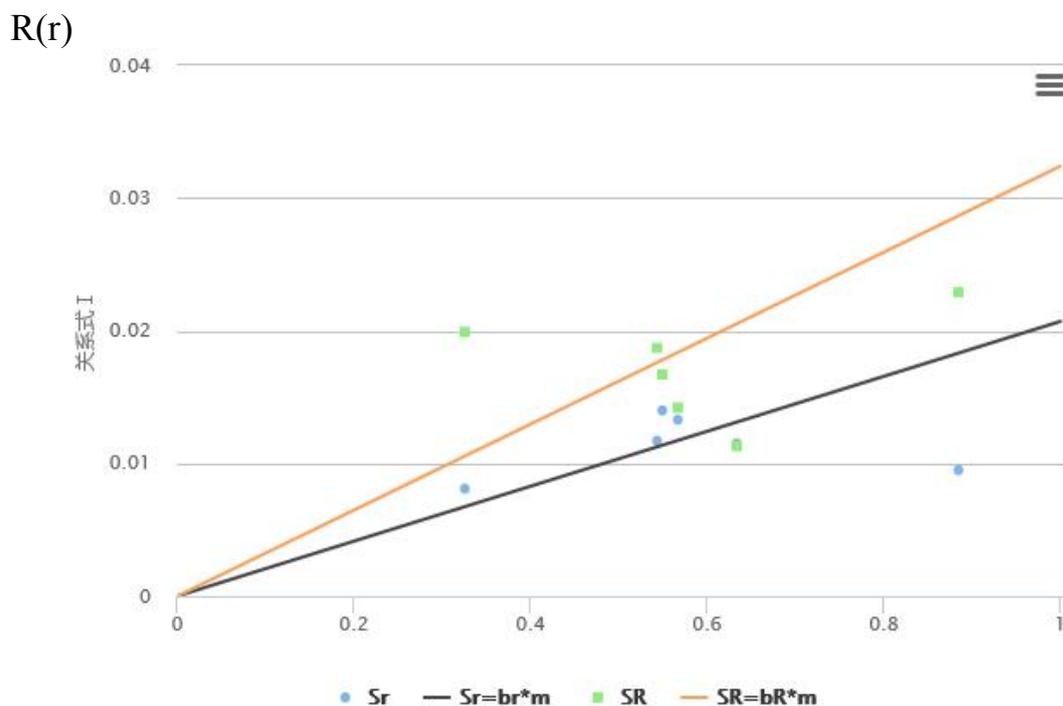


图 2-4-6 钛的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-6 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	$r=0.0207m$	$R=0.0324m$

注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。

表 2-15-7 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)						
mj	0.12	0.13	0.17	0.091	0.10	0.30
sr	0.0066	0.0065	0.0062	0.0024	0.0031	0.0086
b	0.0376					
sr=br	0.0047	0.0051	0.0062	0.0034	0.0037	0.011
关系式 I (sR)						
mj	0.12	0.13	0.17	0.091	0.10	0.30
sR	0.011	0.0093	0.0086	0.0075	0.0070	0.018
b	0.0712					
sR=br	0.0088	0.0096	0.012	0.0065	0.0070	0.021

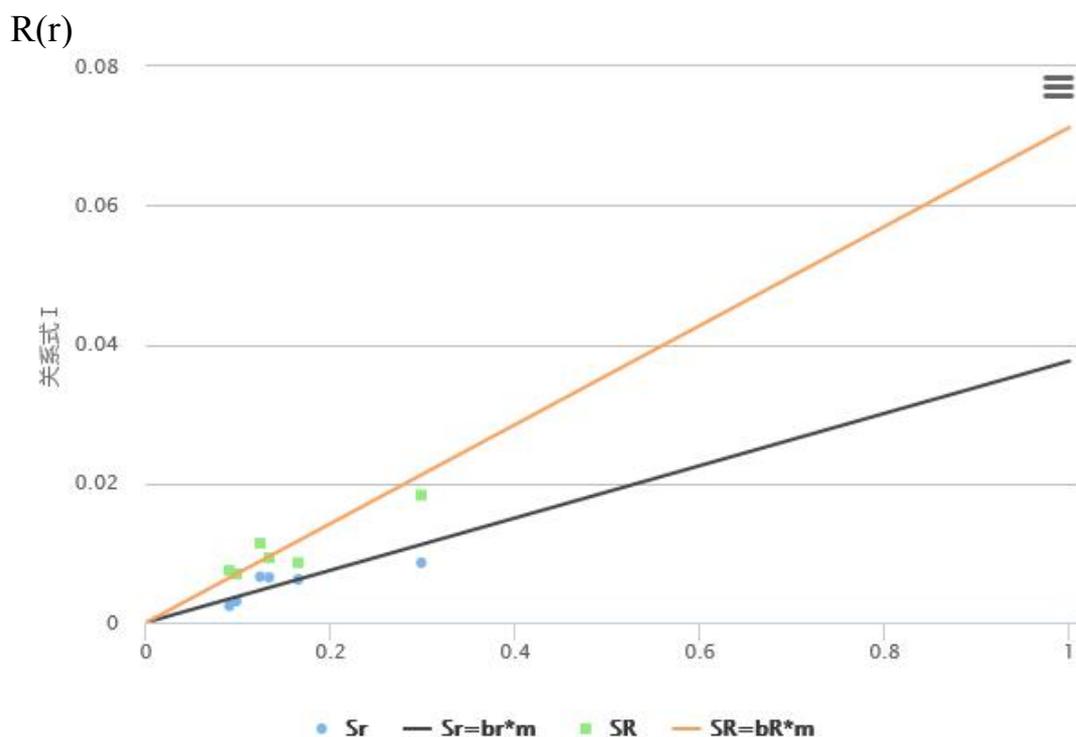


图 2-4-7 磷的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-7 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	$r=0.0376m$	$R=0.0712m$
注:本精密度由 6 家实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-8 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)						
mj	0.086	0.055	0.023	0.52	0.029	0.034
sr	0.0018	0.0010	0.00094	0.0064	0.00093	0.00084
b	0.0252					
sr=bm	0.0021	0.0014	0.00060	0.013	0.00070	0.00080
关系式 I (sR)						
mj	0.086	0.055	0.023	0.52	0.029	0.034
sR	0.0035	0.0014	0.0012	0.024	0.0015	0.0016
b	0.01082					
sR=bm	0.0093	0.0059	0.0025	0.047	0.0032	0.0047

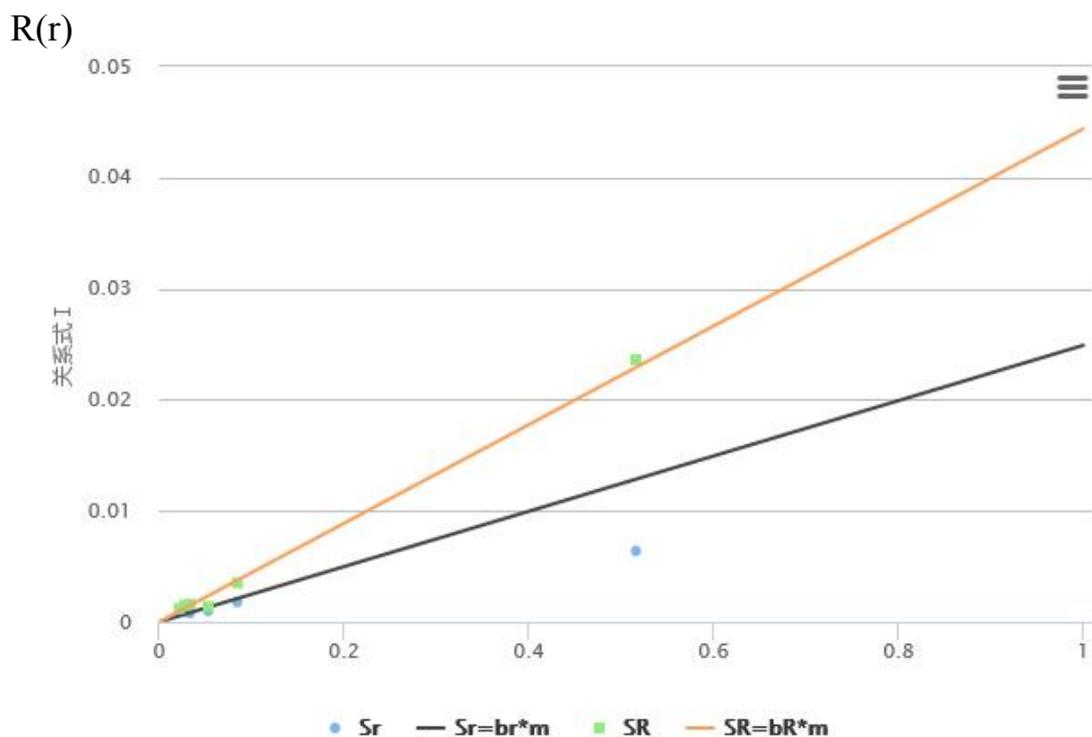


图 2-4-8 锰的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-8 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	$r=0.0252m$	$R=0.1082m$
注:本精密度由 6 各实验室 6 个水平的试样进行试验确定。			

表 2-15-9 钾精密度与 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	2.53	2.18	1.00	2.43	2.56	2.90
sr	0.040	0.045	0.032	0.046	0.045	0.048
b	0.0203					
sr=bm	0.051	0.044	0.020	0.049	0.052	0.059
关系式 I (sR)						
mj	2.53	2.18	1.00	2.43	2.56	2.90
sR	0.084	0.060	0.049	0.088	0.085	0.12
b	0.0365					
sR=bm	0.093	0.080	0.037	0.089	0.094	0.11

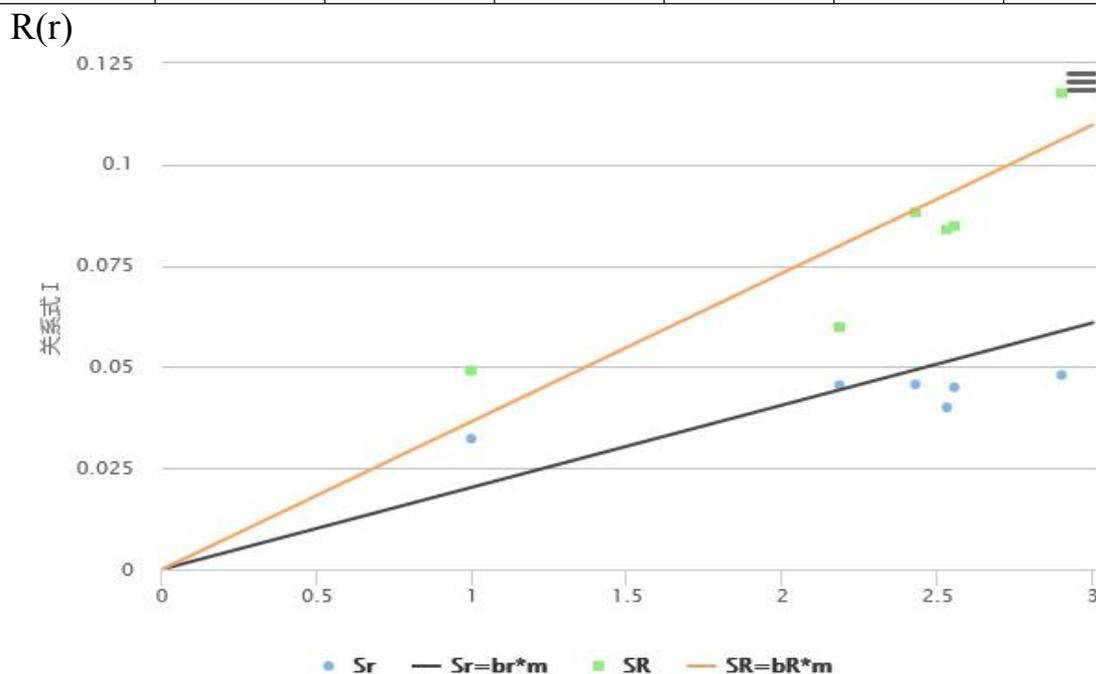


图 2-4-9 钾的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-9 钾的精密度

元素	水平范围 $m(10^{-2})$	重复性限 r	再现性限 R
钾	0.5-5.0	$r=0.0203m$	$R=0.0365m$
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 2-15-10 钠精密度与 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 III(sr)						

lgmj	0.20	0.20	-0.67	0.18	-0.32	-0.69
lgsr	-1.45	-1.42	-2.08	-1.44	-1.89	-2.02
lgs	-1.5847 + 0.7172lgm					
s	0.0260m ^{0.7172}					
s	0.036	0.036	0.0087	0.035	0.015	0.0084
关系式III(sR)						
lgmj	0.20	0.20	-0.67	0.18	-0.32	-0.69
lgsR	-1.26	-1.15	-1.88	-1.18	-1.39	-1.85
lgs	-1.3157 + 0.7146lgm					
s	0.0481m ^{0.7146}					
s	0.068	0.067	0.016	0.065	0.028	0.015

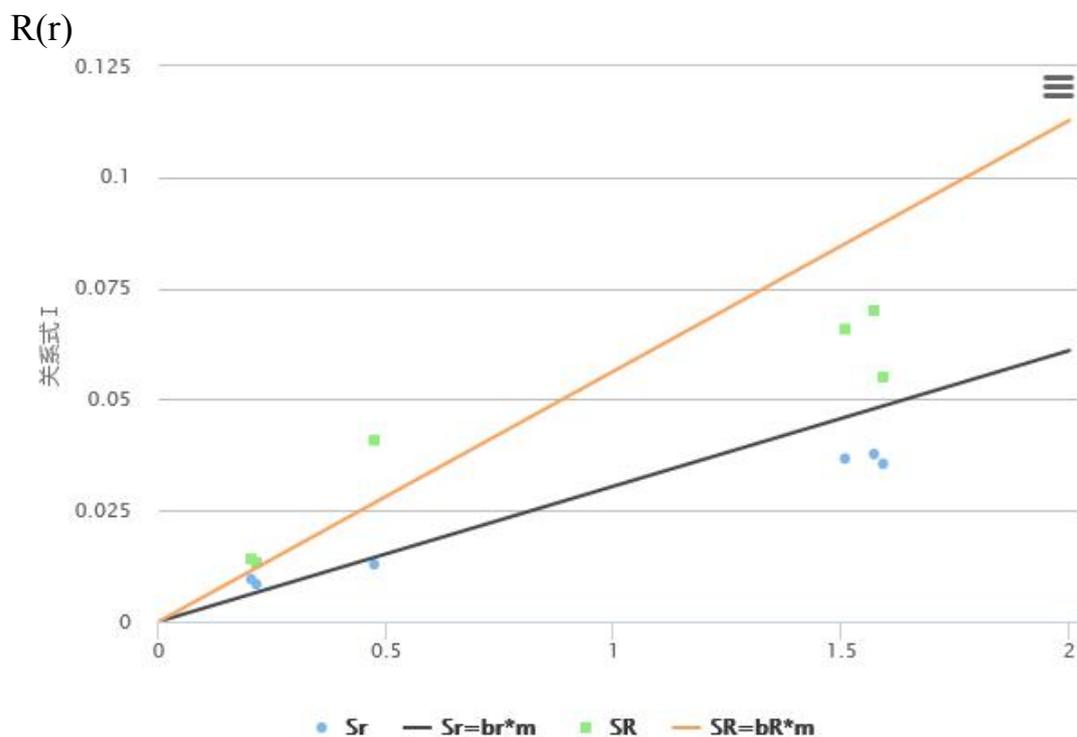


图 2-4-10 钠的重复性限 (r)、再现性限 (R) 与质量水平 (m) 的拟合关系

表 2-16-10 钠的精密度

元素	水平范围 m(10 ⁻²)	重复性限 r	再现性限 R
钠	0.10-4.0	$r=0.0260m^{0.7172}$	$R=0.0483m^{0.7146}$
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/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》规定的方法，10个元素正确度的统计结果分别见表 2-17-1~表 2-17-10。

表2-17-1 SiO₂正确度统计分析表

标准物质	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差(Sr)	6	6	6	6	6	6
再现性标准差(SR)	0.26	0.18	0.13	0.20	0.12	0.21
$\gamma = SR / Sr$	0.27	0.28	0.19	0.31	0.16	0.34
Aa	1.06	1.60	1.54	1.54	1.37	1.62
A* SR	0.72	0.68	0.69	0.69	0.70	0.68
测量方法的偏倚(δ)	0.20	0.19	0.13	0.21	0.11	0.23
$\delta - ASR$	0.011	-0.085	-0.039	0.12	0.081	0.13
$\delta + ASR$	-0.18	-0.28	-0.17	-0.095	-0.031	-0.11
RE%	0.21	0.11	0.094	0.33	0.19	0.36
$aA = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

表2-17-2 Al₂O₃正确度统计分析表

标准物质	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差(Sr)	0.11	0.090	0.078	0.11	0.081	0.10
再现性标准差(SR)	0.16	0.21	0.13	0.18	0.21	0.26
$\gamma = SR / Sr$	1.45	2.32	1.64	1.66	2.60	2.43
Aa	0.69	0.67	0.68	0.68	0.67	0.67
A* SR	0.11	0.14	0.088	0.12	0.14	0.17
测量方法的偏倚(δ)	0.050	0.049	0.085	0.18	0.064	0.10
$\delta - ASR$	-0.063	-0.091	-0.0030	0.060	-0.077	-0.067
$\delta + ASR$	0.16	0.19	0.17	0.31	0.21	0.27

RE%	0.39	0.37	1.52	1.60	0.68	1.30
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$						

表2-17-3 Fe₂O₃正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差(Sr)	0.10	0.068	0.040	0.066	0.052	0.060
再现性标准差(SR)	0.15	0.075	0.048	0.15	0.14	0.088
$\gamma = SR / Sr$	1.56	1.10	1.22	2.34	2.76	1.47
Aa	0.69	0.72	0.71	0.67	0.66	0.69
A* SR	0.11	0.054	0.034	0.10	0.095	0.061
测量方法的偏倚(δ)	-0.028	-0.022	0.0050	-0.027	0.20	0.089
$\delta - ASR$	-0.13	-0.076	-0.029	-0.13	0.10	0.028
$\delta + ASR$	0.078	0.031	0.039	0.077	0.30	0.15
RE%	-0.42	-0.32	0.35	-0.47	5.74	2.69
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$						

表2-17-4 CaO正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差(Sr)	0.089	0.074	0.009	0.021	0.059	0.12
再现性标准差(SR)	0.15	0.076	0.025	0.029	0.15	0.22
$\gamma = SR / Sr$	1.65	1.03	2.81	1.41	2.57	1.90
Aa	0.68	0.73	0.66	0.69	0.67	0.68
A* SR	0.10	0.055	0.017	0.020	0.10	0.15
测量方法的偏倚(δ)	-0.054	0.012	-0.0020	0.036	-0.14	0.0040
$\delta - ASR$	-0.16	-0.043	-0.019	0.015	-0.24	-0.14
$\delta + ASR$	0.046	0.067	0.014	0.056	-0.041	0.15
RE%	-0.58	0.23	-0.32	4.86	-2.01	0.037

$$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$$

表2-17-5 MgO正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差 (Sr)	0.062	0.080	0.013	0.028	0.050	0.047
再现性标准差 (SR)	0.14	0.12	0.022	0.058	0.093	0.064
$\gamma = SR / Sr$	2.24	1.46	1.74	2.05	1.85	1.37
Aa	0.67	0.69	0.68	0.67	0.68	0.70
A* SR	0.094	0.081	0.015	0.039	0.063	0.044
测量方法的偏倚 (δ)	-0.027	0.035	0.0020	0.027	0.085	0.065
$\delta - ASR$	-0.12	-0.046	-0.013	-0.012	0.022	0.021
$\delta + ASR$	0.066	0.12	0.017	0.066	0.15	0.11
RE%	-0.45	0.65	0.47	2.54	4.40	3.44
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$						

表2-17-6 TiO₂正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	6
重复性标准差 (Sr)	0.013	0.012	0.014	0.010	0.012	0.0081
再现性标准差 (SR)	0.014	0.011	0.017	0.023	0.019	0.020
$\gamma = SR / Sr$	1.07	0.98	1.19	2.41	1.60	2.46
Aa	0.72	0.73	0.71	0.67	0.69	0.67
A* SR	0.010	0.0080	0.012	0.015	0.013	0.013
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0020	-0.0060	0.00	-0.0040	-0.025	0.027
$\delta - ASR$	-0.013	-0.014	-0.012	-0.019	-0.038	0.013
$\delta + ASR$	0.0080	0.0020	0.011	0.011	-0.012	0.040
RE%	-0.47	-0.91	-0.061	-0.45	-4.39	8.89
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$						

表2-17-7 P₂O₅正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	
可接受结果的实验室数 (p)	6	6	6	6	6	
重复性标准差 (Sr)	0.0066	0.0065	0.0062	0.0024	0.0031	
再现性标准差 (SR)	0.011	0.0093	0.0086	0.0075	0.0070	
$\gamma = SR / Sr$	1.73	1.43	1.38	3.07	2.26	
Aa	0.68	0.69	0.70	0.66	0.67	
A* SR	0.0080	0.0060	0.0060	0.0050	0.0050	
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	-0.0060	0.0060	0.0090	-0.0010	
$\delta - ASR$	-0.014	-0.012	0	0.0040	-0.0060	
$\delta + ASR$	0.0020	0.0010	0.012	0.014	0.0030	
RE%	-4.74	-4.05	3.54	10.77	-1.50	
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

表2-17-8 MnO正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	
可接受结果的实验室 数 (p)	6	6	6	6	6	
重复性标准差 (Sr)	0.0018	0.0010	0.00094	0.0064	0.00093	
再现性标准差 (SR)	0.0035	0.0015	0.0012	0.024	0.0015	
$\gamma = SR / Sr$	1.91	1.50	1.31	3.71	1.60	
Aa	0.68	0.69	0.70	0.66	0.68	
A* SR	0.0020	0.0010	0.0010	0.016	0.0010	
测量方法的偏倚 (δ)	0.0020	0.0010	0.0010	0.018	-0.0010	
$\delta - ASR$	-0.0010	0.00	0.00	0.0020	-0.0020	
$\delta + ASR$	0.0040	0.0020	0.0020	0.033	0.00	
RE%	1.79	1.23	3.03	3.47	-2.22	
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

表2-17-9 K₂O正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
------	--------------	--------------	--------------	------------------	--------	--------------

单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
重复性标准差 (Sr)	0.040	0.045	0.032	0.046	0.045	0.048
再现性标准差 (SR)	0.084	0.060	0.049	0.088	0.085	0.12
$\gamma = SR / Sr$	2.10	1.32	1.52	1.93	1.88	2.45
Aa	0.67	0.70	0.69	0.68	0.68	0.67
A* SR	0.056	0.042	0.034	0.060	0.057	0.078
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0080	0.014	0.012	0.093	0.018	0.0020
$\delta - ASR$	-0.065	-0.027	-0.022	0.034	-0.039	-0.076
$\delta + ASR$	0.048	0.056	0.046	0.15	0.075	0.081
RE%	-0.33	0.67	1.20	3.98	0.71	0.073
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

表2-17-10 Na₂O正确度统计分析表

标准物质	GBW03 118	GBW03 119	GBW03 120	GBW(E) 070030	CGL003	CDN- GR-2
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4	4
可接受结果的实验室数(p)	9	9	9	9	9	9
重复性标准差 (Sr)	0.036	0.038	0.0084	0.037	0.013	0.010
再现性标准差 (SR)	0.055	0.070	0.013	0.066	0.041	0.014
$\gamma = SR / Sr$	1.55	1.86	1.59	1.79	3.16	1.47
Aa	0.69	0.68	0.69	0.68	0.66	0.69
A* SR	0.038	0.047	0.0090	0.045	0.027	0.010
测量方法的偏倚 (δ)	-0.0060	0.012	-0.015	0.060	0.0060	0.0050
$\delta - ASR$	-0.044	-0.035	-0.024	0.015	-0.021	- 0.0040
$\delta + ASR$	0.031	0.060	-0.0050	0.11	0.033	0.015
RE%	-0.40	0.79	-6.62	4.15	1.30	3.17
$a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

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 , GBW03120 , 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)

元素	标准物质	测定值 /10-2	平均值 /10-2	推荐值 /10-2	准确度	精密度 RSD%
					RE%	
SiO ₂	GBW 03118	49.72 49.60 49.89 49.80 49.79 49.83 50.00 50.53 50.09 49.89 49.96 49.73	49.90	49.84	0.125	0.478
	GBW 03119	48.85 48.66 48.79 49.29 49.3 49.28 49.22 49.54 49.1 49.21 49.56 49.36	49.18	49.34	-0.324	0.576
	GBW 03120	10.11 10.05 9.87 10.44 10.43 10.35 10.02 10.16 10.62 10.29 10.28 10.44	10.26	10.34	-0.822	2.118
	GBW(E) 070030	60.96 61.07 60.81 61 61.4061.35 61.42 61.4 60.76 60.77 60.81 60.75	61.04	60.91	0.216	0.455
	CGL 003	52.22 52.19 52.47 52.47 52.53 52.5 52.03 52.08 52.08 52.18 52.28 52.22	52.27	52.20	0.136	0.341
	CND-GR-2	57.78 57.62 57.94 57.85 57.85 57.89 57.88 57.92 57.62 57.46 58.13 57.65	57.80	57.50	0.520	0.315
Al ₂ O ₃	GBW 03118	13.11 13.18 13.25 13.31 13.12 12.85 13.01 13.07 12.65 12.86 12.70 12.78	12.99	12.93	0.470	1.681
	GBW 03119	13.43 13.34 12.85 12.74 12.75 12.71 13.49 13.05 13.18 13.22 13.13 13.09	13.08	13.03	0.397	2.069
	GBW 03120	5.81 5.99 5.74 5.72 5.70 5.50 5.72 5.84 5.86 5.89 5.71 5.69	5.76	5.60	2.932	2.161
	GBW(E) 070030	11.88 11.94 11.90 11.80 11.64 11.58 11.59 11.79 11.69 11.73 11.36 11.58	11.71	11.44	2.331	1.431
	CGL 003	9.64 9.73 9.08 9.19 9.14 9.05 9.22 9.47 9.49 9.72 9.65 9.60	9.42	9.33	0.911	2.775

	CND-GR-2	8.43 8.36 7.68 7.69 7.72 8.10 7.83 8.30 8.18 8.40 8.07 8.02	8.07	7.90	2.089	3.482
Fe ₂ O ₃	GBW 03118	6.84 6.85 6.79 6.48 6.61 6.56 6.49 6.61 6.68 6.26 6.85 6.92	6.66	6.73	-1.015	2.953
	GBW 03119	6.83 7.02 6.90 6.89 6.96 7.02 6.89 6.88 6.96 7.09 6.84 6.98	6.94	6.99	-0.739	1.149
	GBW 03120	1.54 1.51 1.44 1.37 1.41 1.53 1.44 1.53 1.46 1.48 1.43 1.58	1.48	1.48	-0.225	4.208
	GBW(E) 070030	5.84 5.81 5.82 5.69 5.81 5.73 5.39 5.32 5.41 5.56 5.63 5.55	5.63	5.72	-1.573	3.266
	CGL 003	3.81 3.76 3.74 3.52 3.50 3.70 3.77 3.81 3.39 3.50 3.47 3.65	3.64	3.48	4.454	4.127
	CND-GR-2	3.38 3.53 3.47 3.50 3.35 3.36 3.26 3.40 3.42 3.33 3.28 3.23	3.38	3.30	2.298	2.789
CaO	GBW 03118	9.28 9.14 9.22 9.25 9.53 9.49 9.20 9.20 9.04 9.11 9.58 9.26	9.28	9.37	-1.014	1.839
	GBW 03119	5.25 5.31 5.29 5.30 5.41 5.43 5.41 5.46 5.41 5.47 5.16 5.42	5.36	5.34	0.375	1.789
	GBW 03120	0.727 0.702 0.721 0.725 0.731 0.722 0.730 0.750 0.760 0.729 0.780 0.770	0.74	0.74	-0.372	3.097
	GBW(E) 070030	0.739 0.747 0.778 0.756 0.750 0.766 0.770 0.740 0.756 0.730 0.704 0.719	0.75	0.73	2.226	2.871
	CGL 003	6.94 6.86 6.76 6.69 6.70 7.10 6.99 7.00 6.72 6.83 6.80 6.76	6.85	7.05	-2.896	1.953
	CND-GR-2	11.44 11.36 11.25 11.37 11.85 11.53 11.32 11.55 11.47 12.08 11.92 11.73	11.57	11.60	-0.237	2.278
MgO	GBW 03118	6.04 5.98 5.84 5.95 5.88 6.12 6.25 6.26 6.34 6.14 6.17 6.19	6.10	6.10	-0.055	2.603
	GBW 03119	5.26 5.28 5.40 5.41 5.40 5.63 5.61 5.64 5.48 5.24 5.27 5.44	5.42	5.35	1.340	2.688
	GBW 03120	0.484 0.489 0.522 0.490 0.488 0.476 0.484 0.529 0.539 0.546 0.479 0.528	0.50	0.50	0.900	5.140
	GBW(E) 070030	1.11 1.16 1.17 1.14 1.09 1.12 1.19 1.21 1.05 1.05 1.04 1.07	1.12	1.07	4.361	5.198
	CGL 003	1.86 1.97 2.00 1.97 2.10 2.13 2.05 2.11 2.10 2.08 1.96 1.84	2.01	1.94	3.823	4.830
	CND-GR-2	1.92 1.89 1.91 1.94 1.92 1.94 1.96 1.97 1.84 1.99 1.97 1.88	1.93	1.90	1.447	2.246
TiO ₂	GBW 03118	0.561 0.552 0.583 0.570 0.595 0.585 0.560 0.568 0.567 0.527 0.562 0.566	0.57	0.570	-0.643	3.061
	GBW 03119	0.611 0.629 0.622 0.632 0.625 0.628 0.628 0.635 0.616 0.617 0.634 0.647	0.63	0.640	-2.031	1.558
	GBW 03120	0.561 0.561 0.521 0.542 0.523 0.541 0.545 0.54 0.527 0.577 0.541 0.564	0.55	0.550	-0.864	3.199

	GBW(E) 070030	0.93 0.917 0.902 0.865 0.87 0.875 0.849 0.864 0.866 0.843 0.876 0.886	0.88	0.890	-1.283	2.975
	CGL 003	0.537 0.512 0.55 0.542 0.575 0.565 0.528 0.541 0.57 0.517 0.543 0.576	0.55	0.570	-4.152	3.958
	CND- GR-2	0.353 0.343 0.335 0.345 0.335 0.352 0.336 0.343 0.316 0.308 0.287 0.302	0.33	0.300	9.861	6.451
P ₂ O ₅	GBW 03118	0.149 0.142 0.146 0.122 0.113 0.108 0.127 0.121 0.12 0.113 0.116 0.112	0.12	0.130	-4.551	11.337
	GBW 03119	0.152 0.133 0.130 0.115 0.121 0.124 0.130 0.126 0.119 0.127 0.140 0.135	0.13	0.140	-7.619	7.734
	GBW 03120	0.189 0.172 0.164 0.189 0.162 0.173 0.164 0.165 0.169 0.168 0.166 0.161	0.17	0.160	6.354	5.597
	GBW(E) 070030	0.0888 0.0867 0.0864 0.0889 0.0995 0.095 0.100 0.095 0.0926 0.0854 0.0898 0.085	0.09	0.082	11.087	5.785
	CGL 003	0.0989 0.0967 0.110 0.107 0.105 0.0925 0.093 0.094 0.0885 0.0863 0.090 0.0946	0.10	0.100	-3.625	7.782
	CND- GR-2	0.302 0.278 0.274 0.282 0.285 0.295 0.275 0.284 0.288 0.300 0.322 0.340	0.29			6.792
MnO	GBW 03118	0.0872 0.0856 0.0878 0.0862 0.0831 0.092 0.0825 0.0837 0.0844 0.0832 0.0836 0.0809	0.09	0.084	1.210	3.500
	GBW 03119	0.0531 0.0543 0.0542 0.0534 0.0566 0.0551 0.0561 0.0538 0.0569 0.0565 0.056 0.054	0.06	0.054	1.852	2.475
	GBW 03120	0.0211 0.0213 0.0233 0.0212 0.021 0.0241 0.0212 0.0239 0.0246 0.0245 0.023 0.024	0.02	0.022	3.485	6.521
	GBW(E) 070030	0.531 0.497 0.51 0.505 0.55 0.551 0.492 0.5 0.532 0.531 0.499 0.498	0.52	0.5	3.267	4.149
	CGL 003	0.0289 0.0316 0.0289 0.0301 0.0274 0.0272 0.0268 0.0263 0.0285 0.0285 0.029 0.0284	0.03	0.03	-5.111	5.120
	CND- GR-2	0.0362 0.0356 0.0343 0.0331 0.0315 0.0333 0.031 0.0323 0.0369 0.0355 0.0346 0.0365	0.03	<0.1		5.812
K ₂ O	GBW 03118	2.44 2.43 2.69 2.71 2.5 2.48 2.53 2.50 2.60 2.58 2.50 2.56	2.54	2.54	0.131	3.506
	GBW 03119	2.20 2.19 2.25 2.35 2.28 2.202.17 2.15 2.13 2.16 2.26 2.18	2.21	2.17	1.843	2.868
	GBW 03120	0.945 0.970 0.960 1.05 1,000.954 0.938 0.98 1.01 0.981 1.01 1.12	0.99	0.99	0.320	5.151
	GBW(E) 070030	2.56 2.46 2.28 2.34 2.42 2.38 2.50 2.49 2.52 2.45 2.44 2.39	2.44			3.258

	CGL 003	2.74 2.7 2.6 2.58 2.65 2.57 2.54 2.53 2.45 2.56 2.6 2.61	2.59	2.54	2.133	2.979
	CND-GR-2	3.02 3.1 2.84 3.08 2.83 2.95 2.89 3.04 2.9 2.78 2.7 2.92	2.92	2.90	0.718	4.220
Na ₂ O	GBW 03118	1.63 1.61 1.65 1.54 1.68 1.64 1.54 1.68 1.6 1.61 1.59 1.62	1.62	1.60	0.990	2.811
	GBW 03119	1.70 1.49 1.60 1.56 1.46 1.55 1.54 1.58 1.65 1.61 1.71 1.64	1.59	1.56	1.976	4.836
	GBW 03120	0.195 0.186 0.212 0.21 0.231 0.221 0.203 0.221 0.2 0.214 0.226 0.202	0.21	0.23	-8.659	6.375
	GBW(E) 070030	1.50 1.52 1.47 1.45 1.42 1.47 1.53 1.57 1.61 1.63 1.59 1.53	1.52			4.329
	CGL 003	0.518 0.44 0.433 0.451 0.442 0.422 0.43 0.413 0.406 0.54 0.449 0.457	0.45	0.47	-4.238	8.917
	CND-GR-2	0.21 0.218 0.226 0.232 0.193 0.221 0.213 0.198 0.184 0.206 0.214 0.229	0.21	0.20	6.000	6.950

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 0.315%~2.118%、Al₂O₃的精密密度(RSD)为 1.431%~3.482%，Fe₂O₃的精密密度(RSD)为 1.149%~4.208%，CaO 的精密密度(RSD)为 1.789%~3.097%，MgO 的精密密度(RSD)为 2.246%~5.198%，TiO₂的精密密度(RSD)为 1.558%~6.451%，P₂O₅的精密密度(RSD)为 5.597%~11.337%，MnO 的精密密度(RSD)为 2.475%~6.521%，K₂O 的精密密度(RSD)为 2.868%~5.151%，Na₂O 的精密密度(RSD)为 2.881%~8.917%。SiO₂的准确度(RE)为-0.822%~0.520%，Al₂O₃的准确度(RE)为 0.397%~2.932%，TFe₂O₃的准确度(RE)为-1.573%~4.454%，CaO 的准确度(RE)为-2.896%~2.226%，MgO 的准确度(RE)为-0.055%~4.361%，TiO₂的准确度(RE)为-4.152%~9.861%，P₂O₅的准确度(RE)为-7.619%~11.087%，MnO 的准确度(RE)为-5.111%~3.485%，K₂O 的准确度(RE)为 0.131%~2.133%，Na₂O 的准确度(RE)为-8.659%~6.000%。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 (6 家)) 实验室参加的精密度协作实验, 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2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碱熔(偏硼酸锂)-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2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融-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。

