

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—XXXX

铌钽矿石化学分析方法
第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定
酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of niobium and tantalum ores
Part 3: Determination of niobium, tantalum, iron, manganese and tungsten
content Acid digestion-inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	2
5 试剂或材料	2
6 仪器设备	3
7 样品	3
8 试验步骤	3
9 试验数据处理	4
10 精密度	5
11 正确度	5
12 质量保证和控制	5
附录 A (资料性) 仪器参考工作条件	6
附录 B (资料性) 实验室间实验结果统计数据	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的规则起草。

本文件为DZ/T XXXX-202X《铌钽矿石化学分析方法》的第3部分，DZ/TXXXX-202X已经发布了以下部分：

——第1部分：铌、钽和钨含量的测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钼、钨和钇含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法；

——第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：河南省岩石矿物测试中心。

本文件主要起草人：王君玉、李志伟、王焱、张帆、李振、王盈、李鹏程、申硕果、李翠芬、张金矿、仲伟路、陈砚、唐艺秋。

引 言

我国是世界上铌钽等稀有金属最丰富的国家，铌矿居世界首位；钽矿居世界第二。铌钽作为我国重要的战略物资，广泛应用于国防、航空、航天、冶金、电子、生物、医学等领域，是21世纪高新技术发展的新兴材料。但我国铌钽矿原矿品位低，矿物嵌布粒度细而分散，赋存状态差，开采、选矿处理量大，普遍存在流程长、复杂、回收率低、需采用多种方法的特点，在铌钽矿找矿及开发过程中只有通过通过对铌钽矿物化学成分的全面准确分析才能有效利用。但由于铌钽元素极易水解，分析难度大，尤其是常量铌钽分析。DZ/T XXXX-202X拟由三个部分构成。

——第1部分：铌、钽和钨含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。主要是针对铌矿石、钽矿石中高含量（ $\geq 500 \mu\text{g/g}$ ）的铌、钽易水解元素，样品经硝酸和氢氟酸分解后不赶氢氟酸，采用耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪，定容后可直接测定。

——第2部分：锂、铷、铍、镍、铜、锌、铌、钽、钨和钇含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法。主要是针对低品位（铌、钽 $\leq 500 \mu\text{g/g}$ ）的铌矿石、钽矿石，采用封闭酸溶，赶尽氢氟酸后盐酸提取，电感耦合等离子体质谱法测定常量铌、钽及部分伴生元素。

——第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。主要是采用敞口酸溶分解，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌矿石、钽矿石中常量铌、钽及部分伴生元素。

本文件主要是针对铌钽矿石中常量铌、钽及部分伴生元素的测定。本文件采用酸溶，通过加入无机混酸提取，突破了常规分析只能采用酒石酸提取铌钽的分析方法，常量铌钽提取酒石酸用量大，增大了待测溶液含盐量，酒石酸中大量的碳易引起管路堵塞或仪器猝灭。本文件解决了常量铌钽易水解的不稳定现象，拓宽了铌钽含量的测定范围，且敞口分解方便，适用范围广。全流程内标校准，提高了铌钽元素分析的准确度和工作效率，为铌钽找矿及综合利用提供技术支撑。

铌钽矿石化学分析方法

第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定

酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽矿石中铌、钽、铁、锰和钨含量的分析方法。

本文件适用于酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽矿石及铌钽选矿过程样品中铌、钽、铁、锰和钨的含量。

方法检出限及测定范围见表 1。

表 1 方法检出限及测定范围

单位：μg/g

测定元素	方法检出限	测定范围
铌	6	20 ~ 300000
钽	5	17 ~ 200000
铁	4	13 ~ 200000
锰	5	14 ~ 200000
钨	42	140 ~ 10000

注 1：铌、钽、铁、锰元素检出限是本文件方法全流程空白溶液 20 次测定结果的 3 倍标准偏差计算求得，钨元素采用低含量样品测定 20 次测定结果的 3 倍标准偏差计算求得。定量限是 10 倍标准偏差计算求得。所列检出限是在附录 A1 所列仪器条件下测定。最大称样量 0.5000 g 稀释至 100 mL 样品溶液计算。

注 2：本方法测定含量的上限按校准工作曲线直线范围最高浓度计算，最小称样量 0.1000 g 稀释至 100 mL 样品溶液计算。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

DZ/T 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸分解后，样品中的被测元素在氢氟酸、硫酸及过氧化氢的协同络合作用下形成稳定的测定溶液。样品溶液经雾化后形成的气溶胶由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子被激发到高能态，返回到基态时发出特征谱线，每个元素有其特征谱线，在一定浓度范围内，样品溶液中待测元素的浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度来计算样品中待测元素的含量。

5 试剂或材料

警示——本文件试验中所用到的试剂氢氟酸、高氯酸、硫酸具有强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触。高氯酸为易爆品，使用需小心；硫酸在稀释过程，应在搅拌情况下，将硫酸缓慢倒入水中。

本文件除非另有说明，在分析中仅使用符合国家标准的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的分析实验室二级用水。

- 5.1 氢氟酸 ($\rho=1.16\text{ g/mL}$)。
- 5.2 盐酸 ($\rho=1.18\text{ g/mL}$)。
- 5.3 硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 5.4 高氯酸 ($\rho=1.67\text{ g/mL}$)。
- 5.5 硫酸 ($\rho=1.83\text{ g/mL}$)。
- 5.6 过氧化氢 ($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。
- 5.7 混合酸溶液(6+4+3)：用 6 份盐酸(5.2)、4 份硝酸(5.3)与 3 份高氯酸(5.4)混合。
- 5.8 硫酸溶液(5+95)。
- 5.9 过氧化氢溶液(5+95)。
- 5.10 硝酸溶液(3+97)。
- 5.11 王水：用 3 份盐酸(5.2)与 1 份硝酸(5.3)混合，现用现配。
- 5.12 单元素标准储备溶液：市售有证标准物质的单元素标准溶液。
 - 5.12.1 铌单元素标准物质溶液浓度： 1.000 mg/mL。
 - 5.12.2 钽单元素标准物质溶液浓度： 1.000 mg/mL。
 - 5.12.3 铁单元素标准物质溶液浓度： 1.000 mg/mL。
 - 5.12.4 锰单元素标准物质溶液浓度： 1.000 mg/mL。
 - 5.12.5 钨单元素标准物质溶液浓度： 1.000 mg/mL。
- 5.13 铌钽标准工作溶液 $\rho(\text{Nb、Ta})=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

分别移取 10.00 mL 铌、钽单元素标准储备溶液（5.12）于 100 mL 容量瓶中，加入 2 滴~3 滴氢氟酸（5.1），用硝酸溶液(5.10)稀释至刻度，摇匀。

- 5.14 内标溶液 $\rho(\text{Co})=2.000\text{ mg/mL}$ 。

称取高纯钴粉（99.99%）2.0000 g 于 250 mL 烧杯中，缓慢加入 10 mL 硝酸(5.3)，在电热板上微沸溶解，将溶液转移至 1000 mL 容量瓶中，用硫酸溶液(5.8)稀释至刻度，摇匀。

- 5.15 王水溶液(5+95)。
- 5.16 氩气 [$\rho(\text{Ar})\geq 99.996\%$]。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

6.1.1 仪器的短期稳定性

将铈、钽校准溶液 B 系列 6（见表 2）连续测定 11 次，计算铈、钽元素强度值的标准偏差，相对标准偏差应小于 0.8%。

6.1.2 仪器的长期稳定性

将铈、钽校准溶液 B 系列 6（见表 2）每隔 10 min 测定 1 次，共计 11 次，计算铈、钽元素强度值的标准偏差，相对标准偏差应小于 1.5%。

6.1.3 各元素的分析波长及仪器工作参数参见附录 A。

6.2 聚四氟乙烯坩埚：容积 40 mL。

6.3 控温式电热板：250 °C ~ 400 °C。

6.4 分析天平：感量 0.1 mg。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工样品的粒径应小于 74 μm。

7.2 样品在 105 °C 下干燥 2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

7.3 准确称取样品（7.2）0.1 g~0.5 g，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 校准

8.1.1 铈、钽、铁、锰、钨校准溶液系列的配制

移取适量单元素标准储备溶液（5.12）或铈钽标准工作溶液（5.13），分别置于一组 100 mL 容量瓶中，加入 2 滴~3 滴氢氟酸（5.1），准确加入 5.00 mL 硫酸介质的内标溶液（5.14）和 5 mL 过氧化氢溶液（5.9），用硝酸溶液（5.10）稀释至刻度，摇匀，配制成铈、钽、铁、锰、钨校准溶液系列。配制的铈、钽、铁、锰、钨校准溶液系列质量浓度见表 2 和表 3。

表 2 铈、钽校准溶液系列质量浓度

单位：μg/mL

序号	元素	铈、钽校准溶液质量浓度 A					
		A 系列 1	A 系列 2	A 系列 3	A 系列 4	A 系列 5	A 系列 6
8.1.1.1	铈、钽	0.00	0.10	0.50	1.00	2.50	5.00
序号	元素	铈、钽校准溶液质量浓度 B					
		B 系列 1	B 系列 2	B 系列 3	B 系列 4	B 系列 5	B 系列 6
8.1.1.2	铈、钽	0.00	10.0	50.0	100	200	300

注1：常温试验比对，校准溶液的保存期限为1个月。
注2：校准溶液元素浓度可以根据测定溶液的元素含量进行调整。

表3 铁、锰、钨校准溶液系列质量浓度

单位: $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	铁、锰、钨校准溶液的质量浓度 A					
		A 系列 1	A 系列 2	A 系列 3	A 系列 4	A 系列 5	A 系列 6
8.1.1.3	铁、锰	0.00	0.10	0.50	1.00	2.50	5.00
	钨	0	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0
序号	元素	铁、锰、钨校准溶液的质量浓度 B					
		B 系列 1	B 系列 2	B 系列 3	B 系列 4	B 系列 5	B 系列 6
8.1.1.4	铁、锰	0.00	10.0	25.0	50.0	100	200
	钨	0	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0
注1: 常温试验比对, 校准溶液的保存期限为2个月。							
注2: 校准溶液元素浓度可以根据测定溶液的元素含量进行调整。							

8.1.2 铈、钼、铁、锰、钨校准曲线绘制

按照电感耦合等离子体原子发射光谱仪操作说明书规定的条件启动仪器, 并至少稳定 30 min。仪器稳定后调节仪器各参数至最佳状态, 选择元素和波长(参见附录 A)。选择铈作为内标元素, 铈、钼、铁、锰、钨为待测元素, 用校准溶液系列(8.1.1)中待测元素的质量浓度值为横坐标, 谱线强度值为纵坐标自动绘制校准曲线。

8.2 试验

8.2.1 空白试验

随同样品进行不少于 2 份空白试验, 空白试验应与样品试验平行进行, 所有试剂应取自同一瓶, 加入同等的量。

8.2.2 平行试验

随同样品, 按不低于20%的比例随机抽取平行试验样品, 平行试验与样品试验同时进行, 采用相同的试验步骤, 所用试剂应取自同一瓶试剂, 加入同等的量。

8.2.3 验证试验

随同样品, 分析被测样品性质相同或相近的标准物质, 标准物质与样品试验同时进行, 采用相同的试验步骤, 所用试剂应取自同一瓶试剂, 加入同等的量。

8.3 样品溶液的制备

将样品(7.3)置于聚四氟乙烯坩埚(6.2)中, 加入 5 mL 氢氟酸(5.1), 5 mL 硝酸(5.3)加盖, 将坩埚置于 260 °C 左右电热板上分解 30 min, 去盖, 继续分解样品至溶液蒸干。取下稍冷后加 5 mL 氢氟酸(5.1), 10 mL 混合酸溶液(5.7), 1 mL 硫酸(5.5), 于电热板上(约 260 °C)继续分解至硫酸蒸干, 取下稍冷, 在电热板 150 °C 左右加入 3 滴~5 滴氢氟酸(5.1), 准确加入 5 mL 硫酸介质的内标溶液(5.14)和 5 mL 过氧化氢溶液(5.9), 加盖在电热板上复溶 10 min~15 min, 取下。冷却到室温后, 直接用硝酸溶液(5.10)定容至 100 mL, 摇匀。澄清后采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(6.1)测定。

8.4 测量

按照(8.1.2)测量程序, 分别测定空白试验溶液(8.2.1)、平行试验溶液(8.2.2)、验证试验溶液(8.2.3)与样品溶液(8.3)中铈、钼、铁、锰、钨的浓度。样品测定中间用王水溶液(5.15)清洗系统。

9 试验数据处理

样品中各待测元素的含量以质量分数 $w(B)$ 计, 数值以 ($\mu\text{g/g}$) 表示时, 按式(1)计算:

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

数值以 (%) 表示时, 按式 (2) 计算:

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 10000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ —— 样品溶液 (8.3) 中待测元素质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 —— 空白试验溶液 (8.2.1) 中待测元素质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V —— 样品溶液 (8.3) 定容体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m —— 试验用样品 (7.3) 质量的数值, 单位为克 (g)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: 0.XX $\mu\text{g/g}$ 、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 、XXX $\mu\text{g/g}$ 、0.XXX %、X.XX %、XX.XX %。

10 精密度

本标准的精密度数据是由8家实验室, 按照本方法, 对铌、钽、铁、锰元素7个水平, 钨元素6个水平的矿石样品相互独立进行测试所获得的。各实验室对每个水平样品的5个元素按照 GB/T 6379.2所规定的重复性条件下测定4次。原始数据按照 GB/T 6379.2进行统计分析, 从实验室间试验结果得到的统计数据见附录B.1, 精密度统计结果见表4。

表4 方法精密度统计结果

单位: %

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铌	0.030~33.5	$r=0.0170m^{0.7822}$	$R=0.0287m^{0.8571}$
钽	0.057~17.1	$r=0.0182m^{0.7815}$	$R=0.0251m^{0.8810}$
铁	0.26~17.1	$r=0.0269m^{0.7553}$	$R=0.0464m^{0.8382}$
锰	0.11~17.1	$r=0.0223m^{0.7060}$	$R=0.0316m^{0.7720}$
钨	0.020~1.11	$r=0.0129m^{0.6989}$	$R=0.0499m^{0.9796}$

注: 表中 m 为参考认定值。

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法, 选择铌钽矿国家有证标准物质在 8 家实验室进行了方法正确度试验, 得到的方法正确度数据参见附录 B 中 B.2。

12 质量保证和控制

12.1 校准曲线: 每次分析样品均应绘制校准曲线。校准溶液系列应不少于 5 个浓度水平。校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.2 空白: 对试剂质量进行验收, 检测铌、钽、铁、锰和钨含量; 随同每批样品至少做两个空白实验, 空白分析结果不得高于分析方法的定量限。

12.3 质量控制按照 DZ/T 0130.3 相关要求执行。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件及干扰情况说明

A.1 本方法使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分析元素的波长、背景扣除位置见表A.1。

表 A.1 元素波长、背景扣除和干扰扣除

元素	波长 nm	截取 宽度	截取 高度	读出 宽度	背景扣除位置	
					左	右
铈	309.418	13	2	2	4.5	5.6
钼	268.517	13	2	2	4.5	5.6
铁	259.940	13	2	2	4.5	5.6
锰	257.610	13	3	2	4.5	4.5
钨	224.875	13	3	2	0	3.4
钴	228.616	13	5	2	3.4	3.4

A.2 本方法使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪仪器指标参数及工作参数见表A.2(不同型号的仪器，参数会有变动，调整仪器为最佳参数)。

表 A.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作参数

参 数	设定值
ICP 功率/(W)	1150
冷却气流量/(L/min)	15.00
辅助气流量/(L/min)	0.50
雾化气流量/ (L/min)	0.55
雾化器类型	高盐同心雾化器
短波曝光时间/ (S)	20
长波曝光时间/ (S)	10
泵速/ (L/min)	1.50

附录 B
(资料性)
实验室间实验结果统计数据

B.1 方法重复性限、再现性限

根据GB/T 6379.2确定了测量方法的重复性限与再现性限，统计分析结果见表B.1~B.5。

表B.1 钨含量测定重复性限和再现性限的统计分析表

样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.032	0.37	0.51	2.95	5.92	13.9	33.4
重复性标准差 (s_r)	0.001	0.006	0.007	0.060	0.11	0.12	0.17
重复性变异系数(%)	3.13	1.62	1.40	2.03	1.86	0.86	0.51
重复性限 (r)	0.004	0.016	0.020	0.17	0.31	0.34	0.48
再复性标准差 (s_R)	0.002	0.008	0.011	0.11	0.16	0.25	0.45
再现性变异系数(%)	6.25	2.16	2.20	3.73	2.70	1.80	1.35
再现性限 (R)	0.006	0.022	0.030	0.32	0.46	0.70	1.28

表B.2 钼含量测定重复性限和再现性限的统计分析表

样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.057	0.84	0.12	4.54	9.78	17.1	4.53
重复性标准差 (s_r)	0.002	0.009	0.005	0.090	0.11	0.11	0.087
重复性变异系数(%)	3.51	1.08	4.17	1.98	1.12	0.64	1.92
重复性限 (r)	0.0040	0.025	0.014	0.26	0.30	0.32	0.24
再复性标准差 (s_R)	0.002	0.009	0.005	0.11	0.21	0.32	0.11
再现性变异系数(%)	3.51	1.08	4.17	2.42	2.15	1.87	2.43
再现性限 (R)	0.0070	0.026	0.013	0.30	0.59	0.91	0.32

表B.3 铁含量测定重复性限和再现性限的统计分析表

样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.26	0.47	8.52	2.38	3.24	4.25	17.2
重复性标准差 (s_r)	0.010	0.008	0.14	0.068	0.13	0.090	0.12
重复性变异系数(%)	3.85	1.71	1.65	2.86	4.13	2.12	0.698
重复性限 (r)	0.029	0.023	0.40	0.19	0.39	0.25	0.35
再复性标准差 (s_R)	0.018	0.011	0.22	0.16	0.19	0.22	0.31
再现性变异系数(%)	6.93	2.34	2.59	6.73	5.87	5.18	1.81
再现性限 (R)	0.051	0.032	0.63	0.45	0.53	0.62	0.89

表B.4 锰含量测定重复性限和再现性限的统计分析表

样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.12	0.36	17.2	1.41	2.79	4.42	1.83
重复性标准差 (s_r)	0.005	0.008	0.15	0.032	0.038	0.062	0.057
重复性变异系数(%)	4.17	2.23	0.873	2.27	1.37	1.41	3.12
重复性限 (r)	0.014	0.023	0.41	0.090	0.11	0.18	0.16
再复性标准差 (s_R)	0.006	0.008	0.17	0.065	0.084	0.11	0.070
再现性变异系数(%)	5.00	2.23	0.988	4.61	3.02	2.48	3.83
再现性限 (R)	0.016	0.024	0.48	0.18	0.24	0.32	0.20

表B.5 钨含量测定重复性限和再现性限的统计分析表

样品编号	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参加实验室数目	8	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值($\mu\text{g/g}$)	0.020	1.12	0.059	0.12	0.22	0.23
重复性标准差 (s_r)	0.0009	0.015	0.0015	0.0038	0.0049	0.0033
重复性变异系数(%)	4.50	1.34	2.54	3.17	2.23	1.43
重复性限 (r)	0.003	0.042	0.004	0.011	0.014	0.010
再复性标准差 (s_R)	0.0011	0.045	0.0019	0.01	0.016	0.01
再现性变异系数(%)	5.50	4.02	3.22	8.33	7.27	4.35
再现性限 (R)	0.003	0.12	0.005	0.024	0.043	0.028

B.2 方法正确度评估

根据GB/T 6379.4确定标准测量方法正确度的基本方法,对铈、钼、铁、锰、钨测量方法正确度进行了统计评估,置信区间($\delta - AS_R \leq \delta \leq \delta + AS_R$)包含0,测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著,统计分析结果见表B.6、B.7。

表 B.6 铈、钼含量测定正确度统计表

分析元素	铈		钼	
	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1	NTYK-2
协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1	NTYK-2
有证标准编号	GBW07155	GBW07185	GBW07155	GBW07185
单元测定次数(n)	4	4	4	4
接受结果的试验室数(p)	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.032	0.37	0.057	0.83
参考认定值(%)	0.030	0.36	0.057	0.84
$\gamma = S_R / S_r$	1.68	1.35	1.54	1.03

表 B.6 铌、钽含量测定正确度统计表 (续)

A	0.71	0.73	0.72	0.76
A*S _R	0.001	0.006	0.002	0.007
测量方法偏差 (δ)	0.002	0.008	0.00	-0.006
δ-A*S _R	0.00	0.002	-0.001	-0.013
δ+A*S _R	0.003	0.013	0.002	0.001
相对误差 (RE%)	6.67	2.78	0.00	-1.19

表 B.7 铁、锰、钨含量测定正确度统计表

分析元素	铁		锰		钨
	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1
协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1	NTYK-2	NTYK-1
有证标准编号	GBW07155	GBW07185	GBW07155	GBW07185	GBW07155
单元测定次数(n)	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数(p)	8	8	8	8	8
测试结果总平均值(%)	0.26	0.47	0.11	0.35	0.02
参考认定值(%)	0.26	0.48	0.11	0.35	0.02
$\gamma=S_R/S_r$	1.72	1.38	1.12	1.05	1.21
A	0.72	0.73	0.75	0.76	0.75
A*S _R	0.013	0.008	0.004	0.006	0.00
测量方法偏倚 (δ)	0.001	-0.006	0.003	0.004	0.00
δ-A*S _R	-0.012	-0.014	-0.0010	-0.002	0.00
δ+A*S _R	0.014	0.003	0.008	0.011	0.00
相对误差 (RE%)	0.00	-2.08	0.00	0.00	0.00