

**DZ**

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXX.3—XXXX

钛铁矿化学分析方法  
第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、  
锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸  
分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of ilmenite—Part 3: Determination of aluminium, calcium, magnesium, potassium, sodium, titanium, manganese, chromium, strontium, vanadium and zinc contents—Mixed 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 .....	II
引 言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	2
5 试验条件 .....	2
6 试剂或材料 .....	2
7 仪器设备 .....	2
8 样品 .....	2
9 试验步骤 .....	2
9.1 空白试验 .....	2
9.2 验证试验 .....	3
9.3 样品分解 .....	3
9.4 校准溶液系列的配制 .....	3
9.5 测定 .....	3
9.6 校准曲线的绘制 .....	3
10 试验数据处理 .....	3
11 精密度 .....	4
12 正确度 .....	5
13 质量保证和控制 .....	5
附 录 A （资料性） 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件 .....	6
附 录 B （资料性） 实验室间准确度协作试验数据统计结果 .....	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》的规定起草。

本文件是DZ/Txxxx-xxxx《钛铁矿化学分析方法》的第3部分。DZ/Txxxx-xxxx已经发布了以下部分：

——第1部分：二氧化钛含量的测定 锌片还原-硫酸高铁铵滴定法；

——第2部分：二氧化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法；

——第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸分解-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：山东省地质科学研究所。

本部分主要起草人：王卿、夏传波、赵伟、刘耀华、姜云、钱惠芬、吕振生、张伟、田兴磊、郑建业。

## 引 言

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础。钛铁矿是提取钛和二氧化钛的主要矿物，是制取金属钛、钛合金、人造金红石、钛白粉等的主要矿物，也是钛工业的主要原料。钛白不仅是性能优异的白色颜料，而且是重要的化工原料，广泛用于涂料、油墨、塑料、橡胶、造纸和化纤工业。钛和钛合金钛材主要用于航空和宇航部门、汽车、船舶和石油钻探等方面，已发展成为仅次于锰钢的第二大钢系。钛铁矿的储量、勘查和开采在我国国民经济中的作用越来越重要，而对钛铁矿中各组分的准确分析的需求也变得越来越迫切。

而钛铁矿分析现无标准方法，一直参照钒钛磁铁矿、铁矿石分析方法执行，而且分析方法多为容量法、比色法等单元素经典分析方法。

DZ/T XXXX-XXXX 《钛铁矿化学分析方法》旨在确立普遍适应于钛铁矿、钒钛磁铁矿中二氧化钛含量的两种分析方法和部分主、微量成分含量的电感耦合等离子体原子发射光谱法分析的准则，拟由三个部分构成。

——第1部分：二氧化钛含量的测定 锌片还原-硫酸高铁铵滴定法。目的在于确立钛铁矿中二氧化钛含量在2%~20%之间，用锌片还原-硫酸高铁铵滴定法测定二氧化钛含量的相关规则。

——第2部分：二氧化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法。目的在于确立钛铁矿中二氧化钛含量在0.1%~20%之间，用过氧化氢分光光度法测定二氧化钛含量的相关规则。

——第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件的三个部分明确了钛铁矿样品的分解和测定条件，确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数。让分析人员测定钛铁矿时有据可依，从而为钛铁矿主、微量元素的准确测定提供可靠地质量保证，为钛铁矿资源调查、相关产品的开发利用以及钛铁矿品味和储量评价提供有力的技术支撑。



## 钛铁矿化学分析方法

### 第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法

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

#### 1 范围

本文件规定了混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定钛铁矿中的铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒、锌含量。

本文件适用于钛铁矿、钒钛磁铁矿中铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定，其中铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰结果以氧化物表示。

方法检出限和测定范围见表1。

表1 方法检出限和测定范围

单位为%

成分	方法检出限	测定范围	成分	方法检出限	测定范围
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.09~10.0	MnO	0.002	0.006~1.0
CaO	0.01	0.03~20.0	<sup>a</sup> Cr	5	15~5000
MgO	0.003	0.009~20.0	<sup>a</sup> Sr	1	3~1000
K <sub>2</sub> O	0.001	0.003~2.5	<sup>a</sup> V	2	6~5000
Na <sub>2</sub> O	0.001	0.003~2.5	<sup>a</sup> Zn	4	12~2500
TiO <sub>2</sub>	0.001	0.003~20.0	—	—	—

<sup>a</sup>该成分的含量范围单位为微克每克（μg/g）

#### 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 分析实验室用水规则和试验方法。

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定。

JJG 768 发射光谱仪检定规程。

#### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

样品采用盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸分解，赶尽氢氟酸，保留极少量的硫酸，用王水（1+1）将残渣复溶后，移至25 mL聚乙烯容量瓶中，用水定容。以气动雾化方式将待测溶液引入高温等离子炬中，各激发态离子及原子回到基态发射出特征波长的光，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 试验条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合JJG 768的相关要求。

## 6 试剂或材料

**警示——氢氟酸、浓硫酸有强腐蚀性，操作时应戴防腐手套，一旦接触皮肤，应立即用大量水冲洗；浓硫酸稀释时操作不当易引起烧伤，应将酸注入水中，并且要缓慢注入同时不断搅拌。**

除另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯级别的试剂；所用水符合GB/T 6682的二级要求。

- 6.1 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)。
- 6.2 硝酸( $\rho=1.40$  g/mL)。
- 6.3 氢氟酸( $\rho=1.13$  g/mL)。
- 6.4 硫酸( $\rho=1.84$  g/mL)。
- 6.5 硫酸(1+1)。
- 6.6 王水：750 mL 盐酸(6.1)与 250 mL 硝酸(6.2)混合，摇匀。用时配制。
- 6.7 王水(1+1)。
- 6.8 王水(1+9)。
- 6.9 各成分标准储备溶液 [ $\rho(B)=1.000$  mg/mL]：可使用市售有证的单元素标准溶液。逐级稀释，最终配制成王水(1+9)介质。
- 6.10 氩气[ $\varphi(\text{Ar})\geq 99.996\%$ ]。

## 7 仪器设备

- 7.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。
- 7.2 分析天平，感量 0.1 mg。
- 7.3 控温电热板，最高温度一般不低于 250 °C，控温精度 $\pm 5$  °C。
- 7.4 带盖聚四氟乙烯坩埚，容积为 30 mL。
- 7.5 聚乙烯容量瓶，容积为 25.0 mL。

## 8 样品

- 8.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工样品的粒径应小于 74  $\mu\text{m}$ 。
- 8.2 样品应在 105 °C 的烘箱中干燥 2 h~4 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。
- 8.3 称取 0.1 g 样品，精确至 0.1 mg。

## 9 试验步骤

### 9.1 空白试验



随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

## 9.2 验证试验

随同样品同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

## 9.3 样品分解

9.3.1 将样品(8.3)置于30 mL 聚四氟乙烯坩埚(7.4)中，用几滴水润湿，加入5 mL 盐酸(6.1)，盖上坩埚盖，将坩埚放在控温电热板(7.3)上，控温为120 ℃，分解样品0.5 h，再加入3 mL 硝酸(6.2)，继续在控温电热板上分解样品1 h，关闭电源，过夜。

9.3.2 开启控温电热板(7.3)，揭去坩埚盖，加入6 mL 氢氟酸(6.3)、1 mL 硫酸(6.5)，控温150 ℃分解样品2 h；升温至230 ℃，继续分解样品至白烟几乎冒尽，再加入1 mL 硫酸(6.5)，冲洗内壁，继续分解样品至白烟几乎冒尽。

9.3.3 取下聚四氟乙烯坩埚(7.4)，加入5.0 mL 王水(6.7)，放在控温电热板(7.3)上120 ℃加热复溶5 min后，用去离子水冲洗坩埚内壁，继续加热复溶10 min。

9.3.4 将溶液冷至室温，转移到25 mL 聚乙烯容量瓶(7.5)中，用水稀释至刻度、摇匀，此为样品溶液A，用于测量K、Na、Cr、Sr、V、Zn等成分。

9.3.5 准确吸取10.0 mL 样品溶液(9.3.4)于25 mL 聚乙烯容量瓶(7.5)中，用王水溶液(6.8)稀释至刻度，摇匀，此为样品溶液B，用于测量Al、Ca、Mg、Mn、Ti等成分。

## 9.4 校准溶液系列的配制

根据元素之间无光谱干扰及化学反应的原则，分取各成分标准储备溶液(6.9)，稀释配制混合校准曲线溶液系列，均为王水(6.8)介质，配制结果见表2。

表2 校准溶液系列

单位为mg/L

成 分	空白溶液	校准溶液 1	校准溶液 2	校准溶液 3	校准溶液 4	校准溶液 5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO,	0.0	50.0	100.0	150.0	200.0	250.0
TiO <sub>2</sub> , MgO	0.0	50.0	100.0	150.0	250.0	500.0
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	150.0
MnO, Cr, V	0.0	0.50	1.0	5.0	20.0	50.0
Zn	0.0	0.20	0.50	1.0	5.0	10.0
Sr	0.0	0.20	0.50	1.0	2.0	2.5
注1: 配制浓度为50 μg/mL及以上的校准溶液, 0 ℃~5 ℃下避光密闭保存, 有效期6个月; 稀释至小于或等于10 μg/mL浓度时, 0 ℃~5 ℃下避光密闭保存, 有效期1个月。						
注2: 注意定期检查混合校准溶液, 如发现浑浊或在使用中发现元素含量发生变化, 则需要重新配制。						

## 9.5 测定

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪，按照制定好的工作条件(参见附录A)，分别测定校准溶液系列(9.4)、全程试剂空白溶液(9.1)、样品溶液A和B、标准物质溶液(9.2)中各成分的谱线强度。

## 9.6 校准曲线的绘制

以校准溶液系列中各成分的浓度值为横坐标，校准溶液系列测定光谱强度值纵坐标，绘制校准曲线，从校准曲线上查得样品溶液相应的各成分的浓度值。

## 10 试验数据处理

样品中各待测成分的含量以质量分数 $w(\text{B})$ 计，数值以微克每克 ( $\mu\text{g/g}$ ) 表示时按式 (1) 计算：

$$w(\text{B}) = \frac{(\rho_{\text{B}} - \rho_0)V_2V}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

样品中各待测成分的含量以质量分数 $w(\text{B})$ 计，数值以百分数 (%) 表示时按式 (2) 计算：

$$w(\text{B}) = \frac{(\rho_{\text{B}} - \rho_0)V_2V}{mV_1 \times 10000} \dots\dots\dots (2)$$

式 (1) 和 (2) 中：

- $\rho_{\text{B}}$ ——样品溶液A和B中待测成分B质量浓度的数值，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ ) ；
  - $\rho_0$ ——空白试验溶液 (9.1) 中待测成分B的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ ) ；
  - $V_2$ ——样品溶液A体积的数值，单位为毫升 (mL) ；
  - $V$ ——样品溶液B体积的数值，单位为毫升 (mL) ；
  - $m$ ——样品的质量 (8.3) 的数值，单位为克 (g) 。
  - $V_1$ ——分取样品溶液A体积的数值，单位为毫升 (mL) ；
- 所得结果按GB/T14505表示为：0.XXX%、X.XX%、XX.XX%、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 、XXX $\mu\text{g/g}$ 。

## 11 精密度

11.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，得到混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿中的三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、铬、锶、钒、锌含量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 3 和参见附录 B 相关部分。

11.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表 3 给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限 ( $r$ ) 的情况不超过 5%，重复性限 ( $r$ ) 按表 3 所列方程式计算。

11.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表 3 给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限 ( $R$ ) 的情况不超过 5%，再现性限 ( $R$ ) 按表 3 所列方程式计算。

表3 方法精密度

单位为 %

成分	水平范围 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.21~6.73	$r=0.0428 + 0.213 m$	$R=0.770m^{0.6389}$
CaO	0.98~13.86	$r=0.0384 + 0.0232 m$	$R=0.106m^{0.4668}$
MgO	2.88~19.40	$r=0.0988 + 0.0134 m$	$R=0.146m^{0.2746}$
K <sub>2</sub> O	0.021~0.23	$r=0.00196 + 0.0678 m$	$R=0.0647m^{0.6885}$
Na <sub>2</sub> O	0.063~0.54	$r=0.00756 + 0.0330 m$	$R=0.00574m^{0.5996}$
TiO <sub>2</sub>	2.95~19.83	$r=0.102 + 0.0070 m$	$R=0.0571m^{0.641}$
MnO	0.24~0.62	$r=0.00896 + 0.0274 m$	$R=0.0409m^{0.4567}$
<sup>a</sup> Cr	47.4~4200	$r=1.78 + 0.0384 m$	$R=0.0678m^{1.050}$
<sup>a</sup> Sr	47~340	$r=2.26 + 0.0274 m$	$R=0.0484m^{0.5996}$
<sup>a</sup> V	303~3300	$r=3.53 + 0.0330 m$	$R=0.0342m^{1.077}$
<sup>a</sup> Zn	162~493	$r=11.6 + 0.00336 m$	$R=0.656m^{0.6332}$

注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由9家实验室对6个含量水平样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计删除离群值后计算得到。

<sup>a</sup>该成分的含量单位为  $\mu\text{g/g}$ 。

## 12 正确度

按GB/T 6379.4 规定的方法，得到混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿中的三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、铬、锶、钒、锌含量的方法正确度数据参见附录B相关部分。

## 13 质量保证和控制

13.1 每批样品分析，应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析（当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的重复样品分析）和 1 个或 2 个同矿种标准物质验证试验。

13.2 制备多元素混合校准溶液时，注意元素间的相容性和稳定性，并对单元素标准储备溶液进行检查，以避免杂质影响标准的准确度。新配制的校准溶液应转移至经过酸洗、干净的聚丙烯瓶中保存，并定期检查其稳定性。

13.3 试验用样品最小称样量为 0.1 g，最小稀释体积为 25 ml，在样品溶液被测元素含量满足方法检出限要求的情况下，可以适当增加稀释体积以减少样品溶液的基体效应。

13.4 分析者应能熟练操作电感耦合等离子体原子发射光谱仪，了解基体和背景干扰，并能进行正确校正。

13.5 各实验室在使用本部分方法前应对本实验室的仪器进行条件最佳化试验。

13.6 每次样品分析应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于 0.9995（一次拟合）。

13.7 重复性分析，两次独立测试结果的绝对差应小于表 3 给出的重复性限  $r$ ；再现性分析，不同实验室的单次测定结果的绝对差应小于表 3 给出的再现性限  $R$ 。否则应查找原因，纠正错误后，重新进行校核。

## 附录 A

(资料性)

## 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例，仪器参考工作条件见表A.1；各元素测定选用波长见表A.2。

表A.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

工作参数	设定值
ICP 功率/ W	1150
辅助气流量/ (L/min)	0.5
雾化气流量/ (L/min)	0.5
观测高度/cm	12
长波积分时间/S	5
短波积分时间/S	15

表A.2 分析谱线波长

元素	波长/nm	元素	波长/nm
Al	308.215	K	766.491
Ca	445.589	Ti	283.216
Cr	267.716	V	292.402
Mg	277.669	Sr	407.771
Mn	257.610	Zn	213.856
Na	589.592	—	—

## 附录 B

(资料性)

## 实验室间准确度协作试验数据统计结果

根据GB/T 6379.2和GB/T 6379.4确定了测量方法的重复性限 $r$ 与再现性限 $R$ 以及分析方法的偏倚，统计结果见表B.1~表B.11。

表B.1 钛铁矿样品中TiO<sub>2</sub>含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) /%	8.94	2.95	12.93	19.83	16.12	7.63
认定值 ( $\mu$ ) /%	8.96	2.95	12.91	19.83	16.13	7.69
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.04	0.04	0.07	0.07	0.09	0.08
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.10	0.11	0.20	0.19	0.26	0.22
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.06	0.05	0.09	0.19	0.12	0.08
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.16	0.13	0.26	0.52	0.34	0.22
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.01	0.002	0.02	-0.01	-0.01	-0.06
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	-0.05	-0.04	-0.05	-0.13	-0.1	-0.12
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	0.03	0.03	0.08	0.12	0.07	0.003
相对误差 (RE) /%	0.09	0.06	0.14	0.02	0.07	0.78

<sup>a</sup>  $AS_R$  为测量方法偏倚的 95%置信区间。

表B.2 钛铁矿样品中  $Al_2O_3$  含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) /%	5.18	4.24	6.66	2.21	3.69	3.04
认定值 ( $\mu$ ) /%	5.19	4.23	6.73	2.21	3.68	3.07
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.05	0.04	0.06	0.02	0.05	0.05
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.14	0.12	0.17	0.07	0.14	0.14
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.06	0.05	0.13	0.04	0.05	0.10
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.16	0.14	0.37	0.11	0.15	0.28
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.01	0.01	-0.07	-0.003	0	-0.033
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	-0.05	-0.03	-0.16	-0.03	-0.04	-0.1
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	0.03	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03
相对误差 (RE) /%	0.13	0.24	1.02	0.16	0	1.08
<sup>a</sup> $AS_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表B.3 钛铁矿样品中 CaO 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
参加实验室数 ( $P$ )	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 ( $p$ )	9	9	9	9	9	9
总平均值 ( $\bar{y}$ ) /%	13.83	3.85	0.98	6.6	10.33	1.08
认定值 ( $\mu$ ) /%	13.86	3.86	0.98	6.69	10.32	1.08
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.10	0.06	0.02	0.09	0.08	0.02
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.27	0.17	0.05	0.25	0.22	0.06
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.12	0.09	0.04	0.09	0.10	0.03
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.35	0.26	0.11	0.26	0.28	0.09
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.03	-0.01	-0.004	-0.01	0.01	0.01
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	-0.12	-0.07	-0.03	-0.08	-0.06	-0.02
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	0.05	0.06	0.02	0.05	0.08	0.03
相对误差 (RE) /%	0.25	0.17	0.4	0.18	0.1	0.44
<sup>a</sup> $AS_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间。						

表B.4 钛铁矿样品中 MgO 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) /%	8.80	19.45	3.03	2.85	5.75	1.91
认定值 ( $\mu$ ) /%	8.79	19.4	3.05	2.88	5.78	1.88
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.07	0.12	0.04	0.06	0.07	0.04
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.19	0.37	0.12	0.17	0.19	0.11
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.09	0.13	0.05	0.08	0.08	0.08
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.24	0.37	0.14	0.21	0.24	0.22
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	0.02	0.05	-0.02	-0.03	-0.03	0.03
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	-0.05	-0.05	-0.05	-0.09	-0.09	-0.02
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	0.08	0.15	0.02	0.02	0.03	0.08
相对误差 (RE) /%	0.19	0.26	0.57	1.08	0.53	1.49

<sup>a</sup>  $AS_R$  为测量方法偏倚的 95%置信区间。

表B.5 钛铁矿样品中 K<sub>2</sub>O 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) /%	0.229	0.021	0.03	0.173	0.21	0.123
认定值 ( $\mu$ ) /%	0.23	0.021	0.03	0.17	0.21	0.12
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.006	0.001	0.001	0.005	0.005	0.005
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.017	0.004	0.004	0.013	0.015	0.013
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.008	0.002	0.002	0.008	0.006	0.007
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.021	0.004	0.005	0.023	0.017	0.021
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.001	0	0	0.003	0	0.003
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	-0.006	-0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.002
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	0.005	0.001	0.001	0.01	0.004	0.01
相对误差 (RE) /%	0.3	0.29	0.01	1.8	0.22	0.09

<sup>a</sup>  $AS_R$  为测量方法偏倚的 95%置信区间。

表B. 6 钛铁矿样品中 Na<sub>2</sub>O 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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	8	9	8
总平均值 ( $\bar{y}$ ) /%	0.54	0.12	0.064	0.39	0.49	0.18
认定值 ( $\mu$ ) /%	0.54	0.12	0.063	0.39	0.49	0.17
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.007	0.006	0.002	0.008	0.008	0.006
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.019	0.016	0.006	0.023	0.022	0.016
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.012	0.009	0.003	0.011	0.014	0.007
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.035	0.026	0.008	0.031	0.039	0.020
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.003	-0.001	0.001	0.005	0.001	0.005
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.01	-0.01	-0.001	-0.003	-0.01	0
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01
相对误差 (RE) /%	0.61	1.04	1.78	1.19	0.15	1.37

<sup>a</sup>  $AS_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间。

表B. 7 钛铁矿样品中 MnO 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) /%	0.319	0.283	0.242	0.622	0.531	0.197
认定值 ( $\mu$ ) /%	0.32	0.28	0.24	0.62	0.53	0.199
重复性标准差 ( $S_r$ ) /%	0.007	0.006	0.005	0.009	0.009	0.005
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) /%	0.019	0.017	0.014	0.025	0.025	0.015
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.009	0.007	0.007	0.011	0.013	0.008
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) /%	0.026	0.019	0.020	0.030	0.036	0.023
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	-0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	-0.002
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.01	-0.002	-0.003	-0.01	-0.01	-0.01
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003
相对误差 (RE) /%	0.31	1.07	0.83	0.32	0.19	1.01

<sup>a</sup>  $AS_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间。



表B.8 钛铁矿样品中 Cr 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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	8	8	9	8	8
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	47.2	916	4157	82.8	58.3	2247
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	47.4	916	4200	82.1	58.2	2326
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.2	5	83	2.1	1.4	34
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3.2	14	232	5.9	4.1	94
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.5	24	142	2.3	1.8	107
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	4.1	67	397	6.5	5.1	300
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.16	-0.41	-43.23	0.74	0.10	-79.2
( $\delta - AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-1.20	-16.04	-139.6	-0.93	-1.17	-150
( $\delta + AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.87	15.23	53.18	2.41	1.37	8.31
相对误差 (RE) / %	0.43	0.00	1.02	0.85	0.17	3.4

<sup>a</sup>  $AS_R$ 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表B.9 钛铁矿样品中 Sr 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	333	53.1	46.7	306	341	49.6
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	334	53.5	47	308	340	—
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	5	1.4	1.3	3	4	1.1
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	14	4.0	3.7	8	12	3.2
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	8	2.0	1.8	6	8	2.8
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	24	5.7	5.0	17	21	7.7
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-1	-0.38	-0.3	-1.8	0.9	—
( $\delta - AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-6.7	-1.79	-1.55	-5.8	-4.2	—
( $\delta + AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	4.7	1.03	0.95	2.2	6.0	—
相对误差 (RE) / %	0.3	0.71	0.64	0.59	0.28	—

<sup>a</sup>  $AS_R$ 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表B. 10 钛铁矿样品中 V 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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	8	8	9	9	9
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	684	302	3260	1382	905	2808
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	681	303	3300	1326	902	2868
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	10	5	33	15	11	46
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	27	14	93	41	31	129
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	12	9	88	19	12	89
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	33	26	246	53	33	249
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	3.39	-2.97	-54.8	6.25	2.5	-60.1
( $\delta - AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-5.0	-7.1	-113.3	-7.1	-6.0	-120
( $\delta + AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	11.8	1.1	3.7	19.6	11.0	0.1
相对误差 (RE) / %	0.5	0.18	1.66	0.47	0.28	2.09

<sup>a</sup>  $AS_R$  为测量方法偏倚的 95%置信区间。

表B. 11 钛铁矿样品中 Zn 含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
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 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	267	394	493	158	211	349
认定值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	267	390	493	162	212	330
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	4	5	4	4	4	6
重复性变异系数/%						
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	12	13	11	11	12	17
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	7	9	7	4	8	23
再现性变异系数/%						
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	19	26	20	12	23	65
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.03	3.8	-0.2	-3.6	1.8	18.6
( $\delta - AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-4.5	-2.5	-5.1	-6.7	-3.8	-3.3
( $\delta + AS_R^a$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	4.6	10.0	4.8	-0.4	7.3	33.9
相对误差 (RE) / %	0.01	0.96	0.03	2.21	0.84	5.65

<sup>a</sup>  $AS_R$  为测量方法偏倚的 95%置信区间。