ICS 73.060
CCS D 40

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—202X

伴生铟锗矿石化学分析方法 第1部分:铟、锗、镓、铋和镉含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of associated indium and germanium minerals—Part 1 Determination of indium,germanium,gallium,bismuth and cadmium content—Inductively coupled plasma mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

（报批稿）

202X－XX－XX 发布　　202X－XX－XX 实施

中华人民共和国自然资源部　　发 布

目　　次

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/T XXXXX《伴生铟锗矿石化学分析方法》的第1部分，DZ/T XXXXX已经发布了以下部分：

——第 1 部分：铟、锗、镓、铋和镉含量的测定　电感耦合等离子体质谱法；

——第 2 部分：砷和锑含量的测定　氢化物发生-原子荧光光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及到专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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：辽宁省地质矿产研究院有限责任公司、国家地质实验测试中心、中国地质调查局沈阳地质调查中心。

本文件主要起草人：张世涛、闵广全、陈海英、陈国娟、徐晓欣、赵恩好、安子怡、邵文军、王瑞敏、史军。

引　　言

DZ/T XXXXX《伴生铟锗矿石化学分析方法》旨在确立普遍适用于伴生铟锗矿石的标准化学分析方法，标准系列以现代分析仪器为依托，同时分析测定多种元素，为稀散元素矿产资源综合利用与地质找矿提供技术支撑。

DZ/T XXXXX拟由两个部分组成。

——第 1 部分：铟、锗、镓、铋和镉含量的测定　电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立电感耦合等离子体质谱法测定伴生铟锗矿石中铟、锗、镓、铋和镉含量的分析方法；

——第2部分：砷和锑含量的测定　氢化物发生-原子荧光光谱法。目的在于确立原子荧光光谱法测定伴生铟锗矿石中砷和锑含量的分析方法。

目前，稀散元素矿石的分析方法以经典的化学分析方法为主体，没有应用电感耦合等离子体质谱仪等大型仪器同时测定多种元素的国家标准方法或者行业标准方法，本文件的建立填补了这方面的空白，完善了伴生铟锗矿石分析方法。

伴生铟锗矿石化学分析方法 第1部分：铟、锗、镓、铋和镉含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了电感耦合等离子体质谱法测定伴生铟锗矿石中铟、锗、镓、铋和镉含量的方法。

本文件适用于稀散元素矿、多金属矿、铜矿、铅锌矿和银矿中铟、锗、镓、铋和镉含量的电感耦合等离子体质谱法测定。

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

单位为微克每克

元素	方法检出限	测定范围
In	0.017	0.057～300
Ge	0.029	0.10～150
Ga	0.036	0.12～150
Bi	0.010	0.033～100
Cd	0.015	0.050～500

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 地质矿产实验室测试质量管理规范。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经过盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解，王水（1+1）溶解可溶性盐。试样由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成带正电荷离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比进行分离并定性、定量分析。在一定质量浓度范围内，离子的质荷比所对应的信号响应值与其浓度成正比。采用校准曲线法定量测定样品溶液中待测元素的含量。

5 试剂和材料

警示——盐酸具有强挥发性和强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触；硝酸、高氯酸具有强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触；氢氟酸有毒，并有腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触。

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯化学试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水（一级水）。

5.1 盐酸（HCl）：ρ=1.19 g/mL。

5.2 硝酸（HNO_3）：ρ=1.42 g/mL。

5.3 氢氟酸（HF）：ρ=1.13 g/mL。

5.4 高氯酸（$HClO_4$）：ρ=1.675 g/mL。

5.5 王水：取 3 份盐酸（5.1）与 1 份硝酸（5.2）均匀混合，现用现配。

5.6 王水溶液（1+1）：取 1 份王水（5.5）与 1 份水均匀混合，现用现配。

5.7 单元素标准储备溶液：具体配制方法参见附录 A；也可购买市售有证的单元素标准溶液。

5.8 内标元素混合溶液：直接分取铑和铼单元素标准储备溶液（5.7）配制内标元素混合溶液，铑和铼的质量浓度为 10 ng/mL，溶液介质为 0.6 mol/L 盐酸溶液。

5.9 仪器调试储备溶液：直接分取单元素标准储备溶液（5.7）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为 10 μg/mL），溶液介质为 0.8 mol/L 硝酸溶液。

5.10 仪器调试溶液 1：分取仪器调试储备溶液（5.9）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为 200 ng/mL），溶液介质为 0.8 mol/L 硝酸溶液。

5.11 仪器调试溶液 2：分取仪器调试溶液（5.10）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为 1 ng/mL），溶液介质为 0.8 mol/L 硝酸溶液。

5.12 标准空白溶液：硝酸溶液（3+97），用 3 份硝酸（5.2）与 97 份水混合。

5.13 氩气[φ（Ar）≥99.99%]。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪：仪器能对范围为 5 u~250 u 质量数进行扫描，最小分辨率在 5%峰高处具 1 u 峰宽。某四极杆电感耦合等离子体质谱仪的参考工作条件见附录 B 中表 B.1。

6.2 多孔控温电热板：最高温度不低于 250 ℃，控温精度±5 ℃。

6.3 聚四氟乙烯坩埚：容积 30 mL，带盖。

6.4 控温鼓风干燥箱：常温至 250 ℃，控温精度±2 ℃。

6.5 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 97 μm。

7.2 样品应在 105 ℃预干燥 2 h～4 h，硫含量较高的样品在 60 ℃～80 ℃的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h～4 h，然后置于干燥器中，冷却至室温。

7.3 称取 0.1 g 样品，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应与样品试验取自同一试剂瓶，加入同等的量，采用与样品分解相同的试验步骤。

8.2 验证试验

随同样品分析相同类型、含量相近的标准物质，制备验证试验溶液。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

8.4.1 将样品（7.3）置于 25 mL 聚四氟乙烯坩埚中，用几滴水润湿，加入 5 mL 盐酸（5.1）盖上坩埚盖后，置于控温电热板上，微沸 10 min 后再加入 2 mL 硝酸（5.2），于 110 ℃加热 1 h，取下坩埚盖，加入 2 mL 氢氟酸（5.3）及 0.5 mL 高氯酸（5.4），盖上坩埚盖，110 ℃加热 2 h。

8.4.2 取下坩埚盖，升温至 220 ℃，待高氯酸烟冒尽，取下冷却。

8.4.3 加入 5 mL 王水溶液（5.6），加热至可溶性盐类溶解，移至 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀待测。

8.4.4 分取 10 mL 样品溶液于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

8.5 校准溶液系列的配制

直接用单元素标准储备溶液（5.7）配制多元素混合校准溶液。配制的多元素混合校准溶液的质量浓度见表2。

表2 校准溶液的质量浓度

单位为纳克每毫升

元素组成	系列0	系列1	系列2	系列3	系列4	系列5
In、Ge、Ga、Cd	0	1.00	10.0	50.0	100	200
Bi	0	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
注：校准溶液中元素质量浓度可根据测定溶液中的元素质量浓度在确定的检测范围内进行调整。						

8.6 测定

8.6.1 仪器启动稳定后，用仪器调试溶液（5.11）进行仪器参数最佳化调试，仪器灵敏度、氧化物产率、双电荷离子产率等各项指数达到测试要求后，参照附录 B 中表 B.1 优化仪器工作条件。

8.6.2 建立分析方法，选择分析元素和内标（参见附录 B 中表 B.2），编制样品分析表。

8.6.3 绘制校准曲线：以标准空白溶液（5.12）为零点，以多个质量浓度水平的校准溶液（8.5）建立校准曲线。校准曲线每点数据至少采集 3 次，取平均值。

8.6.4 测定每批样品时，同时测定空白溶液（8.1）、验证试验溶液（8.2）和平行试验溶液（8.3）。

9 试验数据处理

9.1 结果计算方法

样品中待测元素的含量以质量分数ω（B）计，数值以“μg/g”表示时，按式（1）计算：

$$\omega(B)=\frac{(\rho-\rho_0)\times V\times V_0}{V_1\times m\times 1\,000} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

ω（B）——样品中待测元素B的质量分数，单位为微克每克（μg/g）；

ρ ——测定溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_0 ——空白溶液（8.1）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V_0 ——制备溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——分取制备溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V ——测定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取样品的质量，单位为克（g）。

所得结果按GB/T 14505表示为：×××μg/g、××.×μg/g、×.××μg/g、0.××μg/g、0.0××μg/g。

9.2 结果干扰校正

干扰校正系数k按式（2）计算：

$$k = \frac{\rho_{eq}}{\rho_{in}} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

P_{eq} ——干扰元素标准溶液测得的相当待测元素的等效质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

P_{in} ——干扰元素标准溶液的已知质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

待测元素的质量浓度P_{tr}按式（3）计算：

$$\rho_{tr} = \rho_{gr} - \sum_{j=0}^{n} k_{ij}\rho_{sin} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

P_{tr} ——扣除干扰后的样品溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

P_{gr} ——样品溶液中待测元素存在被干扰时测得的总质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

k_{ij} ——干扰元素j对待测元素i的干扰校正系数；

P_{sin} ——样品溶液中干扰元素的实测质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的试样，在 9 个实验室进行了方法精密度协作试验，9 家实验室对 5 个含量水平试样分别在重复性条件下测定 4 次结果统计得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 3 和附录 C 相关部分。

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

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

表3 方法精密度

单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Ga	8.34～62.0	r=0.054 9$m^{1.095\,2}$	R=－0.872 7+0.203 6m
Ge	1.22～25.0	r=0.023 8+0.092 8m	R=0.036 2+0.177 3m
Cd	7.40～400	r=0.030 8$m^{1.044\,7}$	R=0.067 6$m^{1.084\,9}$
In	0.40～39.7	r=0.023 2+0.063 3m	R=0.046 1+0.119 6m
Bi	0.31～86.0	r=0.091 3$m^{0.872\,2}$	R=0.158 7$m^{0.940\,5}$
注：精密度数据由9个实验室对5个水平的试样进行试验确定。			

11 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法，选择5个不同类型、不同含量水平的标准物质，在9个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C相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 分析每批样品时，应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

12.2 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于0.999。

12.3 分析质量控制执行地质矿产实验室质量管理规范（DZ/T 0130）。

附 录 A
（资料性）
元素标准储备溶液的配制

A.1 铍标准溶液［ρ（Be）=0.500 mg /mL］

准确称取 0.694 0 g 经 1 000 ℃灼烧的光谱纯氧化铍（BeO），置于烧杯中，加入 50 mL 氢氟酸、25 mL 硫酸，加热至冒尽白烟，残渣用 200 mL 盐酸溶液（1+1）溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.2 钴标准溶液［ρ（Co）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.703 5 g 高纯三氧化二钴（Co_2O_3），置于烧杯中，加入 200 mL 盐酸溶液（1+1），低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.3 镓标准溶液［ρ（Ga）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.672 0 g 高纯三氧化二镓（Ga_2O_3），置于烧杯中，加入 100 mL 盐酸溶液（1+1），在水浴中加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.4 锗标准溶液［ρ（Ge）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.720 5 g 经 600 ℃灼烧过的光谱纯二氧化锗（GeO_2）于 250 mL 烧杯中，加水约 50 mL，加入 3 g 颗粒状氢氧化钠，缓慢加热搅拌溶解，冷却后，移入 500 mL 容量瓶中，加入 20 mL 磷酸，用水稀释至刻度，摇匀。

A.5 铟标准溶液［ρ（In）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.500 0 g 高纯金属铟（In），置于烧杯中，加入 50 mL 浓盐酸溶解。将溶液移入 500 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A.6 铋标准溶液［ρ（Bi）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.557 5 g 高纯三氧化二铋（Bi_2O_3），置于烧杯中，加入 100 mL 硝酸溶液（1+1），低温加热至完全溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.7 镉标准溶液［ρ（Cd）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.570 0 g 高纯氧化镉（CdO），置于烧杯中，加入 20 mL 硝酸溶液（1+1），低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.8　铀标准溶液［ρ（U）=0.500 mg /mL］

准确称取 0.295 0 g 高纯八氧化三铀（U_3O_8），置于烧杯中，加入 100 mL 硝酸溶液（1+1），低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.9　铑标准溶液［ρ（Rh）=0.100 mg /mL］

准确称取 0.193 0 g 光谱纯氯铑酸铵[$(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 1.5H_2O$]，置于烧杯中，加入 50 mL 盐酸和少量氯化钠溶解。移入 500 mL 容量瓶中，用盐酸溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。

A.10　铼标准溶液［ρ（Re）=1.000 mg /mL］

准确称取 1.440 6 g 高纯铼酸铵（NH_4ReO_4）,置于烧杯中，用水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.11　铈标准溶液［ρ（Ce）=1.000 mg /mL］

准确称取 0.614 0 g 经 850 ℃灼烧过的高纯二氧化铈（CeO_2），置于烧杯中，加入 100 mL 硝酸溶液（1+1），并加入 10 mL 过氧化氢，低温加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
（资料性）
仪器的参考工作条件

以某四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例，仪器参考工作条件见表B.1。各测定元素选用的分析同位素、内标同位素及干扰校正见表B.2。

表 B.1 电感耦合等离子体质谱分析仪参考工作条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1 200 W	泵速	35 r/min
雾化气流量	0.78 L/min	停留时间	10 ms
辅助气流量	1.1 L/min	采样深度	200 step
冷却气流量	13 L/min	采样锥孔径	1.0 mm
扫描方式	跳峰	截取锥孔径	0.8 mm

表 B.2 测定元素的分析同位素、内标同位素及干扰校正

测定元素	选用的同位素	内标元素	干扰元素	干扰系数
In	115	^{103}Rh	Sn	0.003
Ge	74	^{103}Rh		
Ga	71	^{103}Rh		
Bi	209	^{185}Re		
Cd	114	^{103}Rh	Sn	0.033
注：干扰系数根据仪器型号及每次测量时的仪器条件会有不同。				

附 录 C
（资料性）
实验室间精密度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度（正确度和精密度）统计结果见表C.1～C.5。

表 C.1 伴生铟锗矿石样品中镓含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数（p）	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{y}$）（μg/g）	26.2	14.9	55.0	8.33	61.7
标准值（μg/g）	26.0	15.0	55.3	8.34	62.0
重复性标准差 S_r（μg/g）	1.327	0.971	1.186	0.078	1.209
重复性变异系数（%）	5.059	6.522	2.158	0.932	1.957
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）（μg/g）	3.754	2.747	3.354	0.220	3.418
再现性标准差 S_R（μg/g）	1.923	1.322	2.574	0.213	2.570
再现性变异系数（%）	7.329	8.877	4.684	2.553	4.162
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）（μg/g）	5.438	3.739	7.281	0.602	7.268
$\gamma= S_R/ S_r$	1.449	1.361	2.171	2.741	2.126
A	0.691	0.696	0.670	0.664	0.671
测量方法偏倚（δ）	0.233	-0.108	-0.347	-0.005	-0.258
$\delta-AS_R$[a]	-1.096	-1.028	-2.073	-0.147	-1.983
$\delta+AS_R$[a]	1.562	0.812	1.379	0.136	1.466
相对误差（RE）（%）	0.896	-0.720	-0.627	-0.060	-0.416
[a] AS_R为测量方法偏倚的95%置信区间。					

表 C.2 伴生铟锗矿石样品中锗含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数（p）	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数（p）	9	9	9	8	9
总平均值（$\bar{y}$）（μg/g）	6.51	3.29	21.7	1.20	24.7
标准值（μg/g）	6.50	3.30	21.6	1.22	25.0
相对误差（RE）（%）	0.215	-0.273	0.435	-1.230	-1.312
重复性标准差 S_r（μg/g）	0.119	0.085	0.961	0.057	0.990
重复性变异系数（%）	1.831	2.584	4.429	4.737	4.013
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）（μg/g）	0.337	0.241	2.718	0.161	2.800
再现性标准差 S_R（μg/g）	0.240	0.154	1.613	0.105	2.126
再现性变异系数（%）	3.680	4.682	7.435	8.715	8.616

表 C.2 伴生铟锗矿石中锗含量的协作试验统计结果（续）

统计参数	水　平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
再现性限（R）（2.8×S_R）（μg/g）	0.678	0.436	4.562	0.297	6.013
$\gamma = S_R / S_r$	2.009	1.812	1.679	1.840	2.147
A	0.673	0.678	0.682	0.677	0.671
测量方法偏倚（δ）	0.014	-0.009	0.094	-0.015	-0.328
$\delta - AS_R$[a]	-0.147	-0.113	-1.005	-0.086	-1.754
$\delta + AS_R$[a]	0.175	0.096	1.194	0.056	1.098
[a] AS_R为测量方法偏倚的95%置信区间。					

表 C.3 伴生铟锗矿石样品中镉含量的协作试验统计结果

统计参数	水　平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数（p）	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数（p）	9	8	9	9	9
总平均值（$\bar{y}$）（μg/g）	170	7.43	224	135	395
标准值（μg/g）	172	7.40	228	136	400
重复性标准差 S_r（μg/g）	2.794	0.080	2.822	2.390	4.316
重复性变异系数（%）	1.639	1.076	1.262	1.769	1.091
重复性限（r）（2.8×S_r）（μg/g）	7.902	0.226	7.981	6.760	12.208
再现性标准差 S_R（μg/g）	5.103	0.209	11.446	5.067	14.032
再现性变异系数（%）	2.994	2.818	5.117	3.751	3.548
再现性限（R）（2.8×S_R）（μg/g）	14.434	0.592	32.373	14.332	39.689
$\gamma = S_R / S_r$	1.827	2.619	4.056	2.120	3.251
A	0.677	0.665	0.658	0.671	0.661
测量方法偏倚（δ）	-1.583	0.028	-4.333	-0.917	-4.556
$\delta - AS_R$[a]	-5.040	-0.111	-11.868	-4.318	-13.831
$\delta + AS_R$[a]	1.873	0.168	3.201	2.485	4.720
相对误差（RE）（%）	-0.920	0.378	-1.900	-0.674	-1.139
[a] AS_R为测量方法偏倚的95%置信区间。					

表 C.4 伴生铟锗矿石样品中铟含量的协作试验统计结果

统计参数	水　平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数（p）	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数（p）	9	9	9	9	8
总平均值（$\bar{y}$）（μg/g）	10.1	3.36	0.40	40.6	7.52
标准值（μg/g）	10.0	3.30	0.40	39.7	7.50

表 C.4　伴生铟锗矿石样品中铟含量的协作试验统计结果（续）

统计参数	水　平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
相对误差（RE）（%）	1.340	1.879	-0.500	2.204	0.200
重复性标准差 S_r（μg/g）	0.230	0.092	0.017	1.234	0.098
重复性变异系数（%）	2.274	2.737	4.384	3.041	1.306
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）（μg/g）	0.652	0.260	0.049	3.490	0.278
再现性标准差 S_R（μg/g）	0.502	0.167	0.034	2.208	0.173
再现性变异系数（%）	4.953	4.969	8.501	5.442	2.307
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）（μg/g）	1.420	0.473	0.096	6.246	0.490
$\gamma= S_R/ S_r$	2.178	1.815	1.939	1.790	1.766
A	0.670	0.678	0.675	0.678	0.679
测量方法偏倚（δ）	0.134	0.062	-0.002	0.875	0.015
$\delta-AS_R$[a]	-0.202	-0.051	-0.025	-0.623	-0.103
$\delta+AS_R$[a]	0.471	0.176	0.021	2.373	0.133
[a] AS_R为测量方法偏倚的95%置信区间。					

表 C.5 伴生铟锗矿石样品中铋含量的协作试验统计结果

统计参数	水　平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数（p）	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数（p）	9	9	8	9	9
总平均值（$\bar{y}$）（μg/g）	74.8	86.2	0.32	55.4	4.98
标准值（μg/g）	75.0	86.0	0.31	55.6	5.00
相对误差（RE）（%）	-0.315	0.174	2.581	-0.354	-0.420
重复性标准差 S_r（μg/g）	1.239	1.475	0.015	1.650	0.083
重复性变异系数（%）	1.658	1.712	4.566	2.979	1.664
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）（μg/g）	3.506	4.173	0.041	4.668	0.234
再现性标准差 S_R（μg/g）	3.341	3.594	0.023	3.056	0.168
再现性变异系数（%）	4.469	4.171	7.267	5.516	3.383
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）（μg/g）	9.450	10.164	0.065	8.644	0.476
$\gamma= S_R/ S_r$	2.696	2.436	1.591	1.852	2.033
A	0.664	0.667	0.685	0.677	0.673
测量方法偏倚（δ）	-0.236	0.150	0.008	-0.197	-0.021
$\delta-AS_R$[a]	-2.456	-2.247	-0.007	-2.265	-0.134
$\delta+AS_R$[a]	1.984	2.547	0.024	1.871	0.093
[a] AS_R 为测量方法偏倚的 95%置信区间。					