

硫化物矿物标准物质的研制^①

硫化物矿物标准物质研制小组^②

地矿部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 研制的黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿4个标准物质是国内首次成功研制的硫化物矿物成分分析标准物质。样品采用重选、磁选和电磁选等选矿技术提纯矿物,获得纯度大于95%的单矿物样品。黄铁矿和闪锌矿用棒磨机少量多级粉碎至0.147mm,方铅矿和黄铜矿用小型玛瑙球磨机粉碎至0.097mm。经单因素方差分析检验,均匀性符合要求。采用小包装在干燥、充氩气氛中保存样品,使样品稳定性有足够保证。连续4年定期监测了样品中全硫含量,证明稳定性良好。样品由国内经计量认证的5家实验室采用多种分离富集手段、不同原理方法协同分析。标准值的确定依据数据分布特征而定,对于服从正态分布的元素,用算术平均值作为定值,对不服从正态分布的元素用多参数模式定值。共确定了56个标准值,16个参考值,6个信息值。该批标准物质于1994年12月通过了国家标准物质研究中心组织的专家复审,并于1995年4月被国家技术监督局批准为国家一级标准物质,标准号分别为GBW 07267(GSM-1)、GBW 07268(GSM-2)、GBW 07269(GSM-3)、GBW 07270(GSM-4)。

关键词 标准物质 硫化物矿物 黄铁矿 黄铜矿 方铅矿 闪锌矿

0 前言

标准物质的研制是标准化基础工作之一,随着科学技术深入发展标准化工作显得越来越重要。标准物质不仅限于在监控分析质量、评价新方法和新技术、校验分析仪器方面发挥重要作用,还在实现测试技术、科研生产管理标准化方面也发挥着重要的作用。

随着地质科学的发展,由研究矿物来指导找矿成为一个新的找矿方向。通过对矿物分析可以了解矿床成因、评价矿床规模。目前对硫化物矿物分析的工作量较大,要求分析的元素也越来越多,不再仅为矿物命名而只分析主量元素,而且需要准确测定10多种微量、痕量元素,由于这些元素的分布、分配及含量变化常常反映出一般难以观察到的潜在

规律,特别是这些微量元素的含量或比值往往是成矿作用的灵敏指示,可以为成矿预测和普查勘探研究提供有关科学信息。现在地质工作者普遍把微量、痕量元素研究列为探索岩石、矿床成因的重要手段之一,例如Ga/In的值及Ga-Ge-Ag原子百分比是闪锌矿的成矿标志;Tl、Bi、Sn、Sb、Ag的含量以及Sb/Ag、Sb/Bi、Sb/Sn的值和Sb-Bi-Ag的百分比是方铅矿的成矿标志等。可见这些信息对判断有色金属成矿成因和寻找隐伏矿床有一定的指导意义^[1]。为适应这种需求,迫切需要相应的标准物质。

在现有的270余种国际地质标准物质^[2]中,大多数为岩石、矿石、土壤和水系沉积物。对于矿物标准物质研究较少,仅有Al-I(钠长

① 课题属地矿部八五标准规划下达标准物质研制项目(92-7-5),并列入国家技术监督局计量技术研究项目(91-10-050)。

② 联系人 陈金武; 课题负责人 鲍琪儿、陈金武; 课题组成员 王军芝、沈慧君、罗代洪; 程序设计与数据处理 罗代洪; 报告编写人 陈金武、沈慧君、罗代洪。

石)、MiCa-Fe(黑云母)、MiCa-Mg(金云母)、BCS388(锆石)、F-1、JF-1、JF-2(长石)等。黄仕永等^[3]在国内首先研制了单斜石、角闪石等 8 种单矿物标准物质,提供了研制单矿物标准物质的新经验。到目前为止未见到硫化物矿物标准物质,其主要原因是纯天然产的矿物大晶体难找,采集足够数量硫化物矿物较难,加之硫化物含硫量很高容易氧化,按常规加工、保存样品难以达到标准物质的稳定性、均匀性。

为适应地质科技工作发展的要求,我们从主要硫化物矿物中选择有代表性的、生产中又急需的 4 种硫化物矿物先行研制硫化物矿物标准物质(Geological Standard Reference Material·Mineral,GSM)。项目负责单位为地矿部岩矿测试技术研究所,参加单位有湖北省地质实验研究所、湖南省地质实验研究中心、中国地质大学(北京)、辽宁省地质实验研究中心和中国原子能研究院。研究工作历时 4 年,每个样品采集 30~50kg,通过选矿、提纯矿物,获得一定数量的且纯度>95%的硫化物矿物,经碎样加工,均匀性和稳定性考察合格,由上述参加单位的实验室协同分析取得足够分析数据,汇总数据、数据处理,最后确定了标准值。整个研制工作全部按国家一级标准物质技术规范^[4]进行。

1 样品的采集、提纯及粉碎

1.1 样品采集

通过调研,反复比较硫化物矿床中矿物赋存状态、晶体特征,寻找既能采集一定数量又易提纯的不同类型的硫化物矿物,最后在地质人员配合下,确定了 4 种硫化物矿物及产地(表 1)。

1.2 样品的提纯及粉碎

制备样品是标准物质研制的重要环节,

既要保证样品均匀、无污染,又要保证样品稳定不氧化。

1.2.1 样品提纯

提纯样品的手段有多种,经过比较选择不加任何药剂、发热量小的提纯工艺,以保证硫化物矿物固有的特性。其工艺流程为:先粗碎、中碎并细碎至<0.75mm,反复五六次摇床重选得精矿物,再进行磁选、电磁选,去掉磁性物质。非磁性物质为黄铁矿,非电磁性物质为方铅矿,电磁性物质为黄铜矿和闪锌矿。最后,用去离子水洗去表面附着物,再用乙醇处理,风干备用^①。

表 1 硫化物矿物名称、产地及重量

编号	矿物名称	产地	矿石量(kg)	矿物量(kg)
GSM-1	黄铁矿	浙江龙游	37	20
GSM-2	黄铜矿	河北寿王坟	40	13
GSM-3	方铅矿	辽宁关门山	40	21
GSM-4	闪锌矿	湖南桃林	50	25

经此提纯得到纯度达 95%以上的矿物样品,除矿物主次成分外,黄铁矿含 0.25% CaO, 0.28% MgO, 0.52% SiO₂;黄铜矿含 0.39% CaO, 0.35% MgO, 0.22% SiO₂;方铅矿含 0.34% SiO₂;闪锌矿含 1.27% CaO, 0.05% MgO, 0.74% SiO₂。4 个矿物从镜下观察表明:黄铁矿含少量闪锌矿包裹体,杂质总量<0.5%。黄铜矿含少量磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿颗粒及连晶、另有一种非均质矿物,杂质总量约 1%。方铅矿含闪锌矿、黄铁矿包裹体及连晶、另有两种非均质矿物,杂质总量约 1%。闪锌矿含黄铁矿、方铅矿颗粒及黄铜矿连晶,杂质总量约 3%。

1.2.2 样品粉碎

硫化物矿物含硫量高易氧化,其氧化速度与温度、湿度、开瓶盖频率有密切关

① 矿物提纯由地矿部矿床地质研究所周玉林、张索菊同志协助完成。

系^[5~7],所以样品粉碎要考虑湿度小,粉碎过程发热量少等因素。因此选择在气候干燥、阴凉的秋季进行,黄铜矿和方铅矿是采用小型玛瑙球磨机,少量多级粉碎至0.097mm。黄铁矿和闪锌矿中硫的含量高达30%~50%,选用发热量更小的棒磨机,少量多级粉碎至0.147mm,以防止过热和过粉碎。样品采用反复过筛-堆锥混匀后分装在120ml棕色玻璃瓶内(100g/瓶),玻璃瓶存放在充氩气硅胶干燥器中保存。供测试用的样品分装在10ml直筒形棕色玻璃瓶内(5~10g/瓶),放在硅胶干燥器中保存。

样品提纯、粉碎流程参见图1~图3。

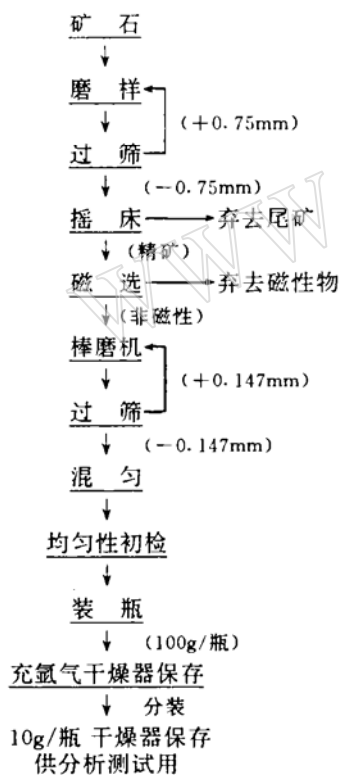


图1 黄铁矿加工流程

2 稳定性考察

稳定性是标准物质必备条件之一。鉴于硫化物矿物含硫高达30%~50%,样品加工、存放过程中,硫易在空气中氧和水的作用

下,发生氧化作用生成亚硫酸盐、硫酸盐等化合物使样品成分发生变化,样品产生增重。因此,除在研制过程中,注意选择发热量低的碎样设备,并在缺氧干燥环境中保存样品外,稳定性考察仍需放到首位。李庆祥等^[8]认为用全硫(TS)作为硫铁矿矿石标准物质稳定性监测项目是可行的。我们用观察全硫(TS)的含量变化考察本批硫化物矿物稳定性,先对地矿部岩矿测试技术研究所1983年制备的黄铁矿管理样中硫的含量进行了考察统计,又对本批4个矿物标准物质中硫的含量进行了定期测定。

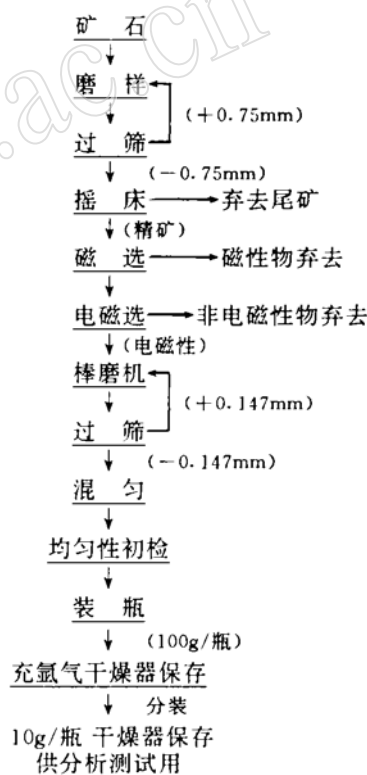


图2 闪锌矿加工流程

2.1 原黄铁矿管理样品中硫的稳定性

文献^[8]认为硫含量愈高的样品,其氧化趋势愈强。我们选择了地矿部岩矿测试技术研究所1983年制备的1个黄铁矿管理样品先行考察其稳定性,样品原已装在磨口玻璃

瓶中,硫含量的定值数据为 48.62%。使用几年来,硫的含量虽有波动,但均在测试允许误差范围之内,没有明显偏低(表 2)。

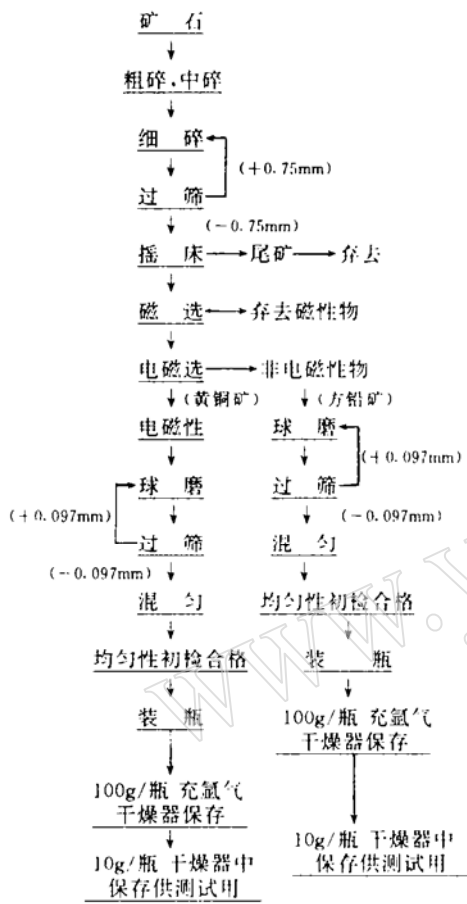


图 3 黄铜矿和方铅矿加工流程

2.2 本批硫化物矿物中硫的稳定性

本批样品于 1991 年秋天加工完成。随后定时测定样品中硫的含量,用以考察本批样品保管状态下的稳定性。测定方法为 Na₂CO₃-ZnO 半熔、硫酸钡重量法,测定结果列于表 3。可以看出样品制成后的 4 年时间内,没有发现硫的数值有明显变化,可以认为稳定性良好。

本批硫化物矿物样品中的硫均以[S₂]²⁻(黄铁矿)、S²⁻(黄铜矿、方铅矿和闪锌矿)状态存在,在目前这种缺氧、干燥、小包装存放条件下,缺乏硫氧化的条件,使其氧化速度极慢,稳定性良好,与观察结果一致。

表 2 原黄铁矿管理样品中硫的稳定性

测定时间	S(%)	测定时间	S(%)
1986	48.72	1989	48.28
1987	48.36	1990-04	48.36
1988	48.53	1990-07	48.63

表 3 硫化物矿物样品中硫的稳定性 w(S)/10⁻²

测定时间	GSM-1	GSM-2	GSM-3	GSM-4
1991-09	52.89	34.73	13.35	32.40
1992-01	52.77	34.72	13.19	32.30
1992-10	52.58	34.58	13.31	32.16
1993-04	52.63	34.69	13.22	32.33
1993-10	52.72	34.36	13.26	32.15
1994-09	52.66	34.74	13.40	32.56
(X±U) ^①	52.72	34.69	13.30	32.33
	±0.21	±0.17	±0.08	±0.15

① X±U 为定值数据。

硫酸钡重量法测硫化物矿物中 TS 是一个好方法,但测定结果也有一定的误差,所以我们所谈及的稳定性也只是在测定允许误差范围内的相对稳定性。最好的方法是直接测定样品中 SO₄²⁻ 含量,但常用的 10% Na₂CO₃ 浸取测硫铁矿矿石中 SO₄²⁻ 方法不适用于含黄铁矿高的样品^[9]。为此在研制阶段只用了测 TS 一种考察手段。最近曾采用阶段升温控制灼烧温度使黄铁矿中[S₂]²⁻氧化成 SO₂逸去后,再测 GSM-1(黄铁矿)中 SO₄²⁻ 时,未检出 SO₄²⁻ 说明还没有发现氧化现象^① 待该法进一步完善后,我们将用测定 TS 和 SO₄²⁻ 两种手段继续监测其稳定性。

2.3 烘干温度对硫稳定性的影响

① 实验由岩矿测试技术研究所梁汉文、夏月莲同志完成。

考虑到将来使用本批标准物质的地域和季节差异而引起温度和湿度差别很大,为合理使用本批标准物质作了烘干温度对样品稳定性影响实验。硫为易氧化元素,其氧化速度与温度关系密切。曾有报道,含硫量高的矿石样品烘干温度一般为 50~80℃^[9],本批样品在 50~105℃烘干的实验结果如表 4。可以看出,本批 4 个硫化物样品在 100℃烘干时,没有因为氧化而增重现象,与文献^[10]结论一致。

综上所述,在目前所采用的加工方法和小包装、干燥、惰性气体保护等措施的保存条件下,样品稳定性良好,满足标准物质要求。

表 4 烘干温度对硫化物矿物中硫稳定性的影响

温度(℃)	称量瓶+样品重(g)			
	GSM-1	GSM-2	GSM-3	GSM-4
50(2h)	19.9307	10.2213	10.0895	16.7678
60(2h)	19.9304	10.2213	10.0895	
70(2.5h)	19.9302	10.2211	10.0894	16.7678
80(2.5h)	19.9305	10.2212	10.0895	16.7680
90(1.5h)	19.9305			
100(1.5h)	19.9305	10.2214	10.0894	16.7679
105(2h)	19.9305			

3 均匀性检验

均匀性是标准物质必须具备的基本条件之一,本批标准物质是经选矿提纯而获得的纯度为 95%的单矿物,矿物成分容易混匀。但由于硫化物矿物样品的特殊性,样品不宜加工到岩石样品那样细的粒度(0.074mm),所制备的黄铜矿和方铅矿粒度为 0.097mm,黄铁矿和闪锌矿粒度为 0.147mm。其伴生的微量元素因其赋存状态不一,也会产生一定的不均匀性,因此对均匀性检验相当慎重。均匀性检验共进行了 3 次:首先在样品加工完成后,取一定数量样品进行初检;在初检基本合格的基础上进行均匀性检验,采用 F 检验法,结果全部合格;但是某些元素的相对标准偏差较大,最后用中子活化分析进行复验,确

认样品的均匀性。

3.1 均匀性初检

样品加工混匀后,先对主量元素和部分伴生元素作均匀性初检,即随机抽取 10 个样品双份测定,进行初检。主元素 S 采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ 半熔、硫酸钡重量法测定,主元素 Fe、Cu、Pb、Zn 等用容量法或极谱法测定,其它伴生的次、痕量元素用火焰原子吸收法测定。检验结果合格。

3.2 均匀性检验

在均匀性初检合格的基础上,按国家一级标准物质技术规范,从分装成最小包装的 200~300 个小瓶中,随机抽取 36 瓶,每瓶取双份测定,共测 72 个数据。均匀性检验采用精密度较高的多元素连续测定的火焰原子吸收法,称取 0.1g 样品,经酸分解,稀释至一定体积后进行测定。检验结果列于表 5。

3.3 均匀性复验

从均匀性检验结果看, F 实测值都小于 F 临界值,但个别元素的相对标准偏差较大。为慎重起见,又采用不需进行样品前处理、灵敏度高的中子活化法对黄铁矿、黄铜矿和方铅矿部分元素进行复验,随机取 10 瓶样品,每瓶取双份测定,取样品量 0.1g,共测 20 个数据,复验结果见表 6。

3.4 检验方法的选择和结果分析

较以往地质标准物质不同,硫化物矿物标准物质制备样品的粒度不能太细,而且由于元素含量差异极大,除主元素有高达 30%~40%的 Cu、Fe,60%~80%的 Zn、Pb 和 15%~35%的 S 以外,其他元素含量大多为 0.0x%以下,无法用公认的精密度高的可多元素连测的 XRF 法进行检验。其二为满足均匀性检验的最小包装瓶数 $3\sqrt{N}$,要求测试的样品数量太大,常规测定使用的重量法、容量法同时进行 72 份测定,要求控制同样实验条件一次完成相当困难。其三高精度的中子活化分析法能测定的矿物和覆盖元素的面也

小,如闪锌矿和欲定值的某些元素无法获得数据。故采用几种测试方法进行相互补充。均匀性初检尽可能用重量法、比色法,正式均匀性检验应用多元素连续测定的火焰原子吸收法,最后用中子活化法作均匀性复核。均匀性检验采用单因素方差分析。3 次检验数据经统计计算, F 计算值除复检中 GSM-2 的 Ag 外,均小于 F 临界值,但 Ag 的分析数据 RSD 很小,故可认为样品符合均匀性要求。从均匀性总体参数分析,某些元素某些方法的 RSD

偏大,但与定值时的不确定度进行了比较(表 7)。表列数据说明相对标准偏差大的元素其均匀性仍可保证在定值精度以内。国际标准化组织指南 30 指出均匀性“通过检验具有规定大小的样品,若被测定特性值落在规定的 uncertainty 范围内,则该标准物质就这一指定的特性而言称为均匀”。综合上述情况可以认为样品是均匀的。3 次均匀性检验对主元素取 10mg,其它元素均取样为 0.1g。本批标准物质最小取样量为 0.1g。

表 5 均匀性检验结果^①

试样号	元素	$\bar{C}(\mu\text{g/g})$	F	RSD(%)	试样号	元素	$\bar{C}(\mu\text{g/g})$	F	RSD(%)
GSM-1	Cu	425	1.69	2.15	GSM-3	Ag	0.93	1.15	4.0
	Fe	47.56(%)	1.54	2.87		Cd	15.6	1.53	6.73
	MnO	31.2	1.51	5.52		Cu	60.6	1.72	7.91
	Ni	39.2	1.10	6.80		Fe	195	1.62	10.93
	Zn	246	1.35	1.02		Pb	86.4(%)	1.79	2.0
GSM-2					GSM-4	Zn	508	1.06	4.94
	Ag	858	1.44	2.13		Cd	0.15(%)	1.29	1.07
	Co	78	1.01	4.86		Co	468	1.11	2.79
	Cu	32.7(%)	1.21	1.73		Cu	966	1.02	8.37
	Fe	30.8(%)	1.58	2.0		MnO	221	1.16	7.23
	MnO	54.8	1.51	4.63		Pb	982	1.03	10.0
	Ni	44.2	1.41	9.91		Zn	60.1(%)	1.08	1.71
	Pb	166.8	1.05	17.5		Fe	2.12(%)	1.27	1.47
	Zn	0.39(%)	1.33	1.97					

① $F(36,35)_{0.05}=1.80$

表 6 均匀性复验结果^①

试样号	元素	$\bar{C}(\mu\text{g/g})$	F	RSD(%)	试样号	元素	$\bar{C}(\mu\text{g/g})$	F	RSD(%)
GSM-1					GSM-2				
	Co	3.62	2.45	4.23		Ag	766	3.13	3.69
	Fe	47.0(%)	2.97	0.38		Co	82.6	1.74	4.95
	Sb	0.64	1.80	3.98		Cu	32.6(%)	1.18	3.00
GSM-3	Zn	258	1.13	5.17		Fe	28.8(%)	2.49	4.14
						Zn	0.3(%)	1.07	10.1
	Ag	1.10(%)	1.36	2.56					
	Sb	0.44(%)	2.14	2.97					

① $F(10,9)_{0.05}=3.02$

4 样品分析

样品的分析测试是研制标准物质的主要内容和定值的依据。不仅要对硫化物矿物标准物质的主量元素进行分析,还要准确测定近 20 个伴生的次量、痕量元素,而这些元素含量相差悬殊给分析工作带来困难。为使测试数据准确可靠,在课题组协调会上对分析测试技术,每个元素测定次数,衡器、容器校准,标准溶液的配制,有效数字表示及误差等进行了认真讨论,制定了分析细则并要求各分析单位要由经验丰富的技术人员承担测试工作,尽可能采取成熟的、不同原理的方法进行测定。

分析方法的选择直接影响量值的准确性,所以必须选择准确度和精密度都高的分析方法,对于本批标准物质首选方法是绝对测量法。主量元素以经典法为主,辅以其他方法。S 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ 半熔硫酸钡重量法为主,辅以燃烧-中和法或碘量法;测定 Pb、Zn 以容量法为主,辅以极谱法;Cu 以碘量法为主,辅以电解重量法、极谱法;Fe 以容量法为

主,辅以光度法等。伴生的次、痕量元素则采用近年来发展起来的分离富集手段和 AAS、ICP-MS、AFS、中子活化等分析方法协同分析测定。其中感耦等离子体质谱法不需要进行复杂的分离可同时测定 $\mu\text{g/g}$ 级痕量元素达 15 个,该新技术使痕量元素测试的灵敏度和选择性得到进一步提高。

表 7 RSD 偏大的元素标准偏差与定值时标准偏差比较

试样号	元素	$\bar{x}(\mu\text{g/g})$	$S_{\text{检验}}$	$S_{\text{定值}}$
GSM-1	Ni	34.1	2.67	2.7
GSM-2	Ni	41.3	4.38	4.3
	Pb	117	29.15	33
GSM-3	Cd	20.2	1.05	2.8
	Fe	128	21.4	23
GSM-4	Cu	986	80.79	100
	Pb	998	98.32	129

每个元素所采用方法和各分析方法所占百分比列于表 8、表 9,分析方法提要列于表 10。

表 8 各元素采用的分析方法

元素		分析方法					
Ag	AAS	GFAAS	COL	ICP-MS	ICP-AFS	INAA	AES
As	AFS		COL	ICP-MS		INAA	
Bi	AFS		COL	POL	ICP-AES	ICP-MS	AES
Cd	AAS	GFAAS		POL	ICP-AES	ICP-MS	AES
Co	AAS		COL	ICP-AES	AES	ICP-MS	INAA
Cu	GR		VOL	AAS	COL	POL	ICP-AES
Fe	VOL		AAS	COL	ICP-AES	ICP-AFS	INAA
Ga	GFAAS		COL	ICP-MS	AES		
Ge		COL	POL	HG-ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	AES
In	GFAAS		COL	POL	AES	ICP-MS	ICP-AES
Mn	AAS		COL	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AFS	
Ni	AAS		COL	ICP-AES	ICP-MS	AES	
Pb	VOL		AAS	POL	ICP-AFS	ICP-AES	AES
S	GR		VOL				
Sb	AFS		COL	POL	ICP-MS	INAA	
Se	AFS		COL	POL	ICP-MS	ICP-AES	
Sn		COL	POL	HG-ICP-AES	AES		
Te	AFS		AAS	COL	POL		
Tl	GFAAS		COL	ICP-MS	AES		
Zn	VOL		AAS	POL	ICP-AES	ICP-AFS	INAA

针对硫化物单矿物特点,在分析过程中选用了近年较新的一些分析方法^①,操作手续简述如下。

① ICP-MS 测定硫化物单矿物中次、微量元素^{*}。

取 10mg 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加几滴水润湿,并加入 0.5ml 浓 HNO₃,加盖置于 60℃ 烘箱中保温 6h。取出冷至室温,转入 10ml 比色管中,加入 1μg Rh 作内标,水稀至刻度,摇匀。上机测定 Ag、As、Bi、Cd、Co、Ga、Ge、In、Mn、Ni、Sb、Se 和 Tl 等次、微量元素。

表 9 各分析方法提供数据数及所占百分比

分析方法	数据数	百分比(%)
火焰原子吸收法(AAS)	369	19.43
分光光度法(COL)	362	19.06
极谱法(POL)	201	10.58
氢化物原子荧光光谱法(AFS)	200	10.53
感耦等离子体光谱法(ICP-AES)	168	8.85
容量法(VOL)	125	6.58
感耦等离子体质谱法(ICP-MS)	115	6.06
电弧发射光谱法(AES)	109	5.74
重量法(GR)	77	4.06
石墨炉原子吸收法(GFAAS)	77	4.06
氢化物发生感耦等离子体发射光谱法(HG-ICP-AES)	30	1.58
感耦等离子体原子荧光法(ICP-AFS)	20	1.05
仪器中子活化法(INNA)	46	2.42

② 乙醚萃取分离 Fe, 原子光谱法测定黄铁矿中次、微量元素^{**}。

称取 0.1~0.2g 黄铁矿试样于聚四氟乙烯烧杯中,以 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 分解样品,蒸至冒尽白烟。加 1ml HCl 提取,用 2ml HCl 转入 10ml 带塞塑料管中再补加 1ml HNO₃,于水浴上蒸至 2.5ml 左右,冷却。加 4ml 乙醚萃取 1min,弃去醚层,再用乙醚重复萃取 1~2 次。水相置于水浴上蒸至约

1ml,用水稀至刻度摇匀。ICP-AES 测 Cu、Zn、Ni、Co、Mn、Cd; AFS 法测 Bi, GFAAS 法测 Ag。

③ 黄铜矿中 Cu 及次、微量元素的测定^{**}。

电解重量法测铜 称取 0.5g 黄铜矿样品于 125ml 锥形瓶中, HCl-HNO₃ 及 Br₂ 分解样品,蒸至近干。加 2ml HCl 提取,以 10ml 6mol/L HCl 移入分液漏斗中,用 10ml MIBK 萃取 1min,水相移入 50ml 烧杯中,有机相用 5ml 6mol/L HCl 洗 1 次,两次水相合并,低温蒸干。加 1ml HNO₃ 和 1ml H₂SO₄,加热至冒烟 10min,取下稍冷,水冲洗杯壁,再冒烟 10min。冷却后加入 2.4ml HNO₃ 及 48ml 水,温热提取。将溶液转入电解杯中,在电解仪上用经 105℃ 烘干、恒重之铂网作阴极,于电压 2.5V、电流 0.3A 条件下电解 3h。取下阴极放入乙醇中洗净后,置于 105℃ 烘箱干燥 2min,称恒重。

电解尾液中尚残留有大约 200~300μg Cu,用 AAS 或 ICP-AES 法测定后予以校正。

黄铜矿中次、微量元素测定 将上述电解尾液移入 50ml 容量瓶中,水稀至刻度,用 ICP-AES 或 AAS 法测定 Pb、Zn、Cd、Mn、Ni、Co 等次、微量元素。

① 离子交换分离-原子光谱测定闪锌矿中次、微量元素^{**}。

称取 0.1g 闪锌矿于聚四氟乙烯坩埚中,用 HCl-HNO₃ 分解,制成 1mol/L HCl 溶液。上 717 树脂柱分离,流尽后用 10ml 1mol/L HCl 淋洗,合并流出液和淋洗液,用 AAS 法分别测定 Fe、Cu、Co、Ni 和 Mn。

于交换柱中加 35ml 7mol/L HCl 淋洗,流尽后继加 10ml 0.5mol/L HCl 淋洗并合并洗脱液,用 ASS 法测定 Pb 和 GFAAS 测定

① 带*者为地矿部岩矿测试技术研究所使用方法;带**者为湖北省地质实验研究所使用方法。

Ag。

于交换柱中加 180ml 0. 1mol/L HBr 淋洗,该淋洗液含大量 Zn。

于交换柱中加 35ml 2. 5mol/L HNO₃ 淋洗,用 AAS 法测定洗脱液中 Cd。

于交换柱中加 35ml 1mol/L H₂SO₄ 淋洗,用 AFS 法测定洗脱液中 Bi。

⑤ 中子活化法分析硫化物单矿物中多元素*。

称取 20~100mg 样品装于聚四氟乙烯膜中,外层用高纯铝箔包好,送入重水反应堆中辐照 6h,中子通量为 $3\times10^3\text{n/s}\cdot\text{cm}^2$,Ag、Co、Fe、Se、Zn 等元素冷却 31d,Sb 冷却 12d 进行跟踪测量。采用相应的标准物质 AGV-1、GBW 07233 和 GBW 07237 进行校正。测量几何位置根据样品放射性强弱而定,一般为 4~24cm,收集时间为 1000~3000s。测量仪器为美国 E&G ORTEC 公司生产的多道 γ 能谱仪,使用高纯锗探测器,该系统对 ⁶⁰Co 的 1332keV 峰的分辨率为 1. 95keV,相对探测效率为 25%,峰康比为 48: 1。

参加硫化物标准物质分析测试单位和代号以及主要分析人员列于表 11。

表 10 试样预处理及分析方法提要

待测元素	分析方法	试样分解与分离富集	文献
Ag	AAS	试样经 HCl-HNO ₃ 或 HNO ₃ -KClO ₃ 分解,巯基棉富集,HCl 或酸性硫脲液解脱后测定	19
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解,在 NH ₃ ·H ₂ O 介质中,MIBK 萃取 Ag 的碘化物后在有机相测定	19
	COL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,717 树脂交换分离,二硫腈-苯萃取比色	9,19
As	COL	试样经 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 分解,无神铈粒还原,Ag-DDTC-六次甲基四胺比色	9,19
	AFS	试样经 HNO ₃ 分解,苯萃取,钼蓝比色	9,19
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解,氢化物发生 AFS 测定	9,19
		试样经 HNO ₃ -HClO ₄ 分解,在 KI 介质中,苯萃取,水反萃取,氢化物发生 AFS 测定	9
Bi	AFS	试样加 HNO ₃ -HCl 分解,巯基棉分离,AFS 测定	9,19
		试样用 Na ₂ CO ₃ -ZnO 烧结,AFS 测定	9
	COL	试样经 HNO ₃ -HCl 分解,NH ₄ OH 沉淀分解,AFS 测定	9,19
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解后,加硫脲,用磷酸三丁酯萃取比色	9
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解,巯基棉分离,NaOH-PAR-甘露醇底液,催化极谱测定	9,19
	POL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,717 树脂交换分离,再经铜试剂萃取,NaOH-PAR-甘露醇底液催化极谱测定	9,19
		ICP-AES 试样经 HCl-HNO ₃ 分解,717 树脂交换分离,ICP-AES 测定	9
Cd	AAS	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,在 H ₃ PO ₄ 介质中,用 MIBK 萃取,有机相测定	19
	POL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,717 树脂交换分离,催化极谱测定	9,19
	ICP-AES	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,717 树脂交换分离,ICP-AES 测定	9
Co	ICP-AES	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,硫酸盐共沉淀法分离 Pb 后,ICP-AES 测定	9
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解,NaOH 沉淀,过滤,HCl 溶解后,ICP-AES 测定	9
Cu	VOL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,以 NH ₄ Cl-NH ₃ ·H ₂ O 进行 Cu-Fe 分离,碘量法测定	9
	COL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解,NH ₄ Cl-NH ₃ ·H ₂ O 沉淀,铜试剂显色	9
		试样经 HCl-HNO ₃ 分解,柠檬酸掩蔽 Fe,双环己酮二酞二脲显色	9,19

续表 10(1)

待测元素	分析方法	试样分解与分离富集	文献
Fe	VOL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, NH ₃ · H ₂ O 沉淀分离 Cu, TiCl ₃ 还原, K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定	9
		试样经 Na ₂ O ₂ 熔融, NH ₃ · H ₂ O 沉淀分离 Cu, SnCl ₂ 还原, K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定	9
	COL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, NH ₃ · H ₂ O 沉淀分离 Cu, 磺基水杨酸比色	9
Ga	AAS	试样经 HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 分解, 在 HBr 介质中乙酸丁酯萃取, HNO ₃ 破坏有机质, Ni 作基体改进剂, GFAAS 测定	9, 19
	COL	试样经 HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 分解, HBr 介质中乙酸丁酯萃取, 水反萃取, 丁基罗丹明 B 显色	9, 19
Ge	COL	试样经 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ -HF 分解, 苯基荧光酮-苯萃取比色	9
	HG-ICP-AES	试样经 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ -HF 分解, CCl ₄ 萃取, 水反萃取, HG-ICP-AES 测定	9
	ICP-AES	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 717 树脂交换分离后测定	9
In	GFAAS	试样经 HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 分解, HBr 介质中乙酸丁酯萃取, HNO ₃ 破坏有机物, Ni 作基体改进剂, GFAAS 测定	9
	COL	试样经 HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 分解, HBr 介质中乙酸丁酯萃取, 1 : 1 HCl 反萃取, 丁基罗丹明 B 比色	9
	POL	试样经 HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄ 分解, HBr 介质中乙酸丁酯萃取, 水反萃取, NaAc-HAc-铜铁试剂催化极谱测定	9
Ni	COL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, NH ₄ OH-NH ₄ Cl 小体积沉淀分离, α-萘啉二肟比色	9
	ICP-AES	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 硫酸盐共沉淀法分离大量 Pb, 滤液用作 ICP-AES 测定	9
		试样经 Na ₂ O ₂ 熔融, 水提取, 过滤, HCl 溶解沉淀, ICP-AES 测定	9
Pb	VOL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 硫酸盐共沉淀法沉淀 Pb, 过滤, HAc-NaAc 溶解 PbSO ₄ , EDTA 滴定	9
	AAS	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 1% HCl-10% H ₃ PO ₄ 介质中 MIBK 萃取, 在有机相测定	19
S	GR	试样经 Na ₂ CO ₃ -ZnO 分解, 水提取, 硫酸钡重量法	9
Sb	COL	试样经 K ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ 分解, 孔雀绿-苯萃取比色	9
		试样经 Na ₂ CO ₃ -硫磺焙烧分解, [SbI ₄] ⁻ 比色	9
	AFS	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, NH ₃ · H ₂ O 沉淀, HCl 溶解沉淀, AFS 测定	9, 19
Se	AFS	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 717 树脂交换分离, AFS 测定	9
	COL	试样经 HNO ₃ -HClO ₄ 分解, NaH ₂ PO ₂ 还原, 砷共沉淀分离, 3, 3'-二氨基联苯胺比色测定	9, 19
		试样经 HNO ₃ 分解, 743 阳离子树脂交换分离, 诱导比色测定	9, 15
	POL	试样经 MgO-Na ₂ CO ₃ 焙烧分解, 水提取, Na ₂ SO ₃ 还原, NH ₄ OH-NH ₄ Cl-KIO ₄ 底液测定	9
Sn	COL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, 过滤, 残渣 Na ₂ O ₂ 熔融, 水提取, 与酸溶液合并, H ₂ SO ₄ -KI 介质中用苯萃取, 稀 H ₂ SO ₄ 反萃取后用苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲胺比色	9
	AFS	试样经 HCl-HF 分解, 巯基棉吸附, AFS 测定	15
Te	AAS	试样经 HNO ₃ 分解, 717 树脂交换分离, AAS 测定	9
	COL	试样经 HNO ₃ -H ₂ SO ₄ 分解, NaH ₂ PO ₂ 还原, 砷共沉淀, 在 H ₂ SO ₄ 介质中丁基罗丹明 B 比色	9
Zn	AAS	试样经 HNO ₃ 分解, 硫酸盐共沉淀分离大量 Pb 后, AAS 测定	9
	ICP-AES	试样经 HNO ₃ 分解, 717 树脂交换分离, ICP-AES 测定	9
	VOL	试样经 HCl-HNO ₃ 分解, NH ₄ OH-NH ₄ Cl 小体积沉淀分离大量 Fe, 碘量法滴定	9

表 11 分析测试单位及主要分析人员

单位代码	单位名称	负责人	主要分析人员
1	地矿部岩矿测试技术研究所	陈金武	王军芝 陈金武 沈慧君 曹亚平 陈少珍 戢朝玉 何红蓼 谭元媛 张玲金 平锡康 吴景铤 陈 静 杜安道 屈文俊 聂竹兰 周 红
2	湖北省地质实验研究所	董高翔 江宝林	黄秀英 吕世英 黄会平 黄福宾 陈保秀
3	湖南省地质实验研究中心	蔡悦林 张松林	彭 涛 戴锦明 李建秀 朱丽琴 李建良 李幼民 李如柏 薛则光
4	中国地质大学(北京)	李林渊	龙 梅 诸惠燕 张 捷 王英滨 郝海利
5	中国原子能研究院		方朝萌 纪春成
6	辽宁省地质实验研究中心	苗春省	周 萍

5 量值溯源性

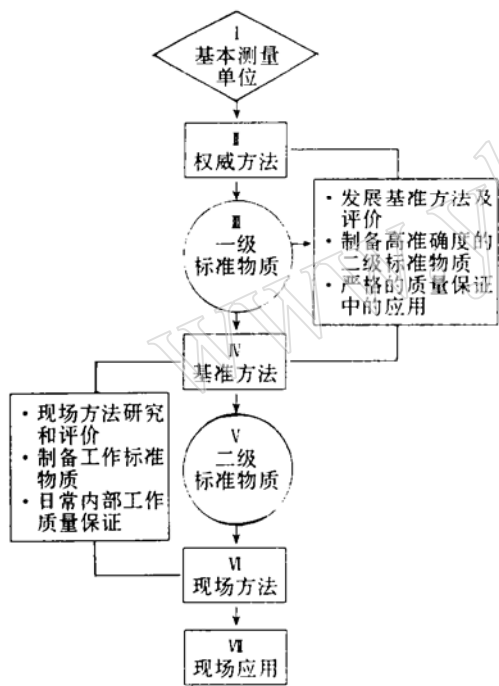


图 4 化学测量体系

Uriano G A 论述标准物质和标准方法在传递量值过程中的作用时^[11],提出了理想的根据准确度的化学测量体系(见图 4)。图示不同技术组分的关系是基本测量单位通过不同等级的方法和标准物质逐层传递到现场

应用的;同时,每个下层组分的准确度都可溯源至它上面的一个组分,最终溯源至基本测量单位。不同层次的组分有不同的准确度要求。文献认为,当现场分析要求 5%~10% 的准确度时,基准法应有 1%~3%、权威法应有 0.1%~1% 的准确度。

一级标准物质是用权威法定值的。从同一文献给出的定义指明,凡具有正确的理论基础,经实验证明又具有高精密度、无系统误差的现有最准确方法,属于权威法范畴。通常称为绝对法的某些元素分析的重量法、电量法、容量法等也具有这些属性,可以用来为一级标准物质定值。

国际标准化组织指南 30 第 2 版^[12]对标准物质的定义做了一些修改,强调了一级标准物质定值必须用建立了溯源性的分析方法定值,并对溯源性定义为:“溯源性是测量结果的一种特性,它使人们可以通过连续的比较链使测量结果与适当测量标准(器)^① 联系起来”。同一组织的指南 35 修改版^[13]进一步讨论了标准物质溯源性问题,并定义为:“溯源性是指测量结果能通过不间断的比较链而与适当的标度相关联的特性。测量的量值应溯源至测量标度,测量标度又溯源至国际单位”。这两个文献都是从计量学的角度,为标

① 通常为国际标准或国家标准。

准物质作为“化学量具”在量值传递中的作用建立了理论基础。

总之,定值的关键是标准值要准确并通过最后测量时直接与基本测量单位联系,或通过其它途径如纯的化学型体,援引化学变化和化学算法与基本测量单位联系的分析方法分析定值,以建立量值的溯源性。为保证本批标准物质有可靠的量值溯源性,在研制过程中着重考虑了以下几个方面。

5.1 组织实验室网络协作定值

凡参加定值的实验室均已经过实验室计量认证,建立了良好的质量保证体系。参加具体分析的人员熟悉标准物质研制和定值工作的全过程,并具有娴熟的分析技术,从而保证了定值工作中尽量减少和避免人为的差错。

5.2 合理的样品制备和保存

样品的均匀性和稳定性是建立标准物质溯源性的基本保证,本批标准物质采用科学合理的选纯和粉碎加工,经检验具有良好的均匀性,在充氩保存的方式下,样品是稳定的。

5.3 注意了建立溯源性的必要条件

5.3.1 用绝对法为样品的主成分定值。4 种单矿物的主要成分如 S、Fe、Cu、Pb、Zn 等的测定中,均有 1/2 以上的绝对法定值,这些方

法准确可靠、精度亦好。用以定值的其它方法所得结果与绝对法结果的相容性亦很好。表 12 列出 5 种主成分定值方法和数据的精度。

可以看出,定值精度均达到了高于现场分析允差的 5~10 倍,表明方法本身无系统误差。因此,精度应反映其准确度。又以定值数据计算了两种单矿物的分子式,以旁证数据的准确。计算结果见表 13 和表 14,均符合各相应矿物的理论分子式。

5.3.2 痕量及次量元素采用了多种仪器分析予以测量定值。所用方法均系各实验室经过研究和实际工作考验认为是现有最准确的方法。样品分解后的分离富集回收率、精密度等均经研究,此次定值前又对其适用性做了必要的验证。用高纯金属(光谱纯或>4N)作为基准。除少数元素因含量过低、分析难度大,未能达到定值要求外,绝大多数元素达到(或优于)国内外^[15,16]痕量元素定值的要求。表 15 列出 Ag、Bi、Cd、In、Ni 及 Se 等 6 个元素定值数据的相对不确定度。

5.3.3 强调了分析定值过程中各种质量保证措施,如天平、各种容量器皿及测量用仪器必须校正,分析中带平行空白、标准溶液随样品分析平行做分离富集等。

表 12 主成分定值方法和结果

元素	分析方法	含量范围(%)	定值精度①(RSD%)	现场分析相对允差 ^[14]	
				含量	允差(%)
S	烧结,硫酸钡重量法	13~30~53	0.4~0.6	>20	2
Fe	NH ₄ OH-NH ₄ Cl 分离 Cu,容量法 ^②	30~46	0.6~0.9	10~20	3
			(0.3~0.5)	>30	3
Cu	NH ₄ OH-NH ₄ Cl 分离 Fe,容量法 ^③	>30	0.51 (0.23)	>3	7
Pb	硫酸铅沉淀分离,络合滴定法	>80	0.43 (0.39)	>15	4
Zn	NH ₄ OH-NH ₄ Cl-溴水分离,络合滴定法	>60	0.27 (0.14)	>25	3

①括号内是不同实验室用同一方法的精度。
②包括 K₂Cr₂O₇ 氧化还原滴定和络合滴定法。
③包括碘量法和络合滴定法。

表 13 GSM-1 黄铁矿化学式计算结果

理论分子式	成分	含量(%)	原子数		系数	Fe : S	计算化学式
			阴离子	阳离子			
FeS ₂	Fe	46.13		0.826	1	1 : 2	FeS ₂
	S	52.72	1.65		2		

表 14 GSM-2 黄铜矿化学式计算结果

理论分子式	成分	含量(%)	原子数		系数	Cu : Fe : S	计算化学式
			阴离子	阳离子			
FeCuS ₂	Cu	33.3		0.524	0.965	1 : 1 : 2	FeCuS ₂
	Fe	30.3		0.543	1.00		
	Zn	0.3		0.005	0.009		
	S	34.7	1.08		2.00		

表 15 6 个元素定值数据的相对不确定度

元素	含量范围(μg/g)	定值相对不确定度(%)
Ag	~1.0, 846	1~6, 18.6
Bi	1~6, 16.1	13~21, 10.6
Cd	0.15~20	4~13
In	0.29, 20~70	20.7, <7
Ni	34~43	6~8
Se	3~6, 48	10~30, 2.9

所研制的 4 个标准物质系单矿物样品，痕量元素含量较低，主、次量元素含量相差也很大，主量元素对次、痕量元素干扰较为严重。针对这种特殊情况，制订的数据处理和定值方案实施步骤如下。

汇集各测试单位报出的数据并进行技术性处理，主要考察所选用的分析方法是否合理，如方法的灵敏度、干扰元素的分离、低含量元素的预富集等。根据样品和数据的情况，让分析单位复核不合理的数据或改进方法后再测定有关元素的含量。

表 16 与国外类似标准物质相比较^①

GSM 系列研制情况			文献研制情况		
试样号	元素	$x \pm s$	试样号	元素	$x \pm s$
GSM-3	Pb	84.26 ± 0.36	IGS-42	Pb	74.84 ± 0.27
GSM-4	Zn	62.51 ± 0.17	IGS-43	Zn	51.02 ± 0.30
GSM-2	Cu	33.3 ± 0.17	IGS-44	Cu	40.32 ± 0.098
GSM-3	S	13.3 ± 0.08	IGS-42	S	15.09 ± 0.20
GSM-2	S	34.69 ± 0.19	IGS-43	S	32.21 ± 0.38
GSM-4	Cd	0.15 ± 0.01	IGS-43	Cd	0.178 ± 0.006
GSM-1	Ni	34.0 ± 2.7	IGS-42	Ni	32
GSM-2	Ag	846 ± 40	IGS-44	Ag	691 ± 17.8
GSM-2	Co	75.1 ± 4.2	IGS-42	Co	84

① Ni、Ag、Co 含量单位为 μg/g，其它均为 %。

数据汇总后，以组均值为基础用 Dixon 和 Grubbs 方法检验数据集的离群值，离群值的剔除准则是两种方法均判为离群值时才剔

6 与国外类似标准物质的比较

Geostandards Newsletter1989 年介绍了国际上 272 个地质标准物质，其中没有硫化物单矿物标准物质。文献^[17]报道了与本批标准物质相类似的 3 个贱金属标准物质铅精矿、锌精矿和冰铜的研制情况，样品制备重量各为 25kg，加工粉碎粒度为(－175 目)，在充氮气下保存，均匀性检验采用中子活化方法，定值元素主成分含量和精度均与本批研制情况相似(表 16)。但本批标准物质可定标准值的痕量元素 Ni、Co、Ag，该 3 个精矿只定了参考值(含量<100μg/g 时)。另外，本批标准物质中含量为 $x \sim xx \mu\text{g/g}$ 的 Bi、Ga、In、Se、Te 均未见有其他类似标准物质可供比较，说明本批分析定值中采用新的仪器和化学方法，提高了痕量元素的定值水平。

7 数据处理和标准值的确定

除,这样可以尽量多地保留数据进行下一步统计处理。

检验测试数据的分布情况,采用了偏度-峰度法、Sharpiro-Wilk 法和 D'Agostino 等检验方法来考察数据是否服从正态分布。

经离群值处理后,所有保留的组均值直接参加定值处理。最后根据数据处理的结果给出标准值和参考值。

最佳值的计算依据数据分布特征而定,对于服从正态分布的元素,用算术平均值作为最佳值;对于不服从正态分布的元素用多参数模式定值,具体计算方法见文献^[18]。

标准值确定原则:

① 有两种或两种以上不同原理方法且方法间无明显偏倚,每种方法重复测定 3 个数据。

② 参加统计的分析组均值数据不少于 6 个,数据不够 6 组且相对不确定度小于 35% 者,以参考值报出,用括号表示;不符合上述条件的其它元素则以信息值形式报出,用星号表示。

4 个硫化物矿物标准物质的定值结果见表 17,其中 GSM-1 定为标准值的元素有 13 个,参考值 5 个,信息值 2 个;GSM-2 标准值 14 个,参考值 4 个,信息值 2 个;GSM-3 标准值 14 个,参考值 3 个,信息值 2 个;GSM-4 标准值 15 个,参考值 4 个。

此批标准物质共分析了 78 个元素项,其中达到定值条件,定为标准值的有 56 个元素项占总测定元素项的 71.8%,定为参考值的 16 个元素项占总测定项的 20.5%,有 6 个元素项因数据较少且分散,以信息值报出。在

56 个标准值中采用 5 种以上分析方法的有 23 项占 40.1%,采用 3~4 种分析方法的有 27 项占 51.8%,采用 2 种分析方法的有 4 项占 7.1%。

8 定值数据表

研制的 4 个硫化物矿物标准物质的最佳值±不确定度(标准值)、参考值列于表 17。

9 原始数据表

表 18~21 为 4 种硫化物矿物标准物质组均值数据表。表中方法代码排列次序为:测定方法代码-分离富集方法代码-样品分解代码;带星号者为剔除数据。

测定方法代码中:A0—原子吸收分光光度法;A1—火焰原子吸收法;A2—电热原子吸收法;A5—原子荧光光谱法;E0—原子发射光谱(AES)法;E1—火焰 AES 法;E2—电感耦合等离子体发射光谱法;E4—直流电弧发射光谱法;M2—电感耦合等离子体质谱法;N1—仪器中子活化分析(INAA)法;O2—重量分析;O3—容量分析;P0—极谱分析法;P1—示波极谱法;P2—催化极谱法;S1—分光光度法。

分离富集方法代码中:2—化学分离(一般叙述);3—沉淀、共沉淀;4—萃取、反萃取;5—离子交换;6—蒸馏、挥发;8—其它方法;0—未提交信息项。

样品分解方法代码中:3—酸分解;5—加热提取;6—碱熔;8—燃烧、灼烧;9—热水解;0—未提交信息项。

表 17 4 种硫化物单矿物标准物质定值数据表^①

GSM-1 (黄铁矿)				GSM-2 (黄铜矿)			
元素	最佳值±不确定度 ^②	n	s	元素	最佳值±不确定度	n	s
Ag (μg/g)	0.59±0.11	8	0.13	Ag (μg/g)	846±30	9	40
As (μg/g)	(14.4)			As (μg/g)	(3.09)		
Bi (μg/g)	2.9±0.4	10	0.5	Bi (μg/g)	16.1±1.7	10	2.4
Cd (μg/g)	0.71±0.08	6	0.08	Cd (μg/g)	20.2±0.9	8	1.0
Co (μg/g)	(3.9)			Co (μg/g)	75.1±2.9	10	4.2
Cu (μg/g)	431±27	7	30	Cu (%)	33.30±0.12	10	0.17
Fe (%)	46.08±0.21	10	0.29	Fe (%)	30.30±0.19	10	0.28
Ga (μg/g)	0.44±0.14	6	0.14	Ga (μg/g)	(0.33)		
Ge (μg/g)	(0.18)			Ge (μg/g)	0.39 *		
In (μg/g)	0.26 *			In (μg/g)	66.6±4.3	7	4.8
Mn (μg/g)	28.9±2.1	6	2.1	Mn (μg/g)	47.5±3.0	8	3.7
Ni (μg/g)	34.0±2.2	8	2.7	Ni (μg/g)	41.3±3.5	8	4.3
Pb (μg/g)	(23.4)			Pb (μg/g)	128±27	8	33
S (%)	52.72±0.21	6	0.21	S (%)	34.69±0.17	7	0.19
Sb (μg/g)	1.1±0.4	6	0.3	Sb (μg/g)	(2.74)		
Se (μg/g)	5.8±0.6	9	0.69	Se (μg/g)	48.3±1.4	10	2.0
Sn (μg/g)	(2.68)			Sn (μg/g)	(5.77)		
Te (μg/g)	0.95±0.19	7	0.21	Te (μg/g)	10.4±2.1	9	2.7
Tl (μg/g)	0.44 *			Tl (μg/g)	0.70 *		
Zn (μg/g)	219±13	9	17	Zn (%)	0.30±0.02	10	0.03

GSM-3 (方铅矿)				GSM-4 (闪锌矿)			
元素	最佳值±不确定度	n	s	元素	最佳值±不确定度	n	s
Ag (%)	0.97±0.01	9	0.02	Ag (μg/g)	5.0±0.3	9	0.4
As (μg/g)	5.3±1.5	7	1.6	As (μg/g)	(3.26)		
Bi (μg/g)	1.4±0.3	10	0.4	Bi (μg/g)	6.11±0.88	9	1.20
Cd (μg/g)	16.5±2.1	9	2.8	Cd (%)	0.15±0.01	11	0.01
Co (μg/g)	(0.35)			Co (μg/g)	491±14	12	23
Cu (μg/g)	62.4±2.0	8	2.5	Cu (%)	0.1±0.01	11	0.01
Fe (μg/g)	127±19	8	23	Fe (%)	2.14±0.09	12	0.14
Ga (μg/g)	(0.31)			Ga (μg/g)	251±16	7	18
Ge (μg/g)	1.47±0.26	6	0.26	Ge (μg/g)	6.0±0.7	7	0.7
In (μg/g)	0.29±0.06	6	0.06	In (μg/g)	21.0±1.4	6	1.4
Ni (μg/g)	4.09 *			Mn (μg/g)	169±5	11	8
Pb (%)	84.26±0.25	10	0.36	Ni (μg/g)	43.2±3.3	8	4.0
S (%)	13.30±0.08	7	0.08	Pb (μg/g)	989±97	9	129
Sb (%)	0.43±0.05	10	0.07	S (%)	32.33±0.15	7	0.17
Se (μg/g)	0.28 *			Sb (μg/g)	249±45	8	56
Sn (%)	0.11±0.01	6	0.01	Se (μg/g)	(3.0)		
Te (μg/g)	(0.07)			Sn (μg/g)	(3.21)		
Tl (μg/g)	0.65±0.11	6	0.10	Te (μg/g)	(0.25)		
Zn (μg/g)	533±27	7	31	Zn (%)	62.51±0.15	7	0.17

① 带括号的数据为参考值,带星号的数据为信息值。

② 不确定度= $t(0.05,n-1)s/\sqrt{n}$

表 18 黄铁矿矿物标准物质(GSM-1)组均值数据表

含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室
Ag(μg/g)					Fe (%)					S (%)				
0.377	0.023	3	A2-4-3	2	45.46	0.448	3	E2-0-3	1	52.36	0.115	3	O2-3-6	4
0.377	0.025	3	A2-5-3	2	45.76	0.201	3	O3-0-3	4	52.63	0.085	3	O2-3-6	1
0.607	0.012	3	A2-5-3	1	45.86	0.168	3	O3-0-6	4	52.73	0.425	5	O2-0-6	6
0.630	0.061	3	M2-0-3	1	46.17	0.170	2	O3-0-8	6	52.76	0.140	3	O2-0-6	1
0.636	0.010	3	A1-0-3	4	46.17	0.129	3	O3-0-6	2	52.87	0.029	4	O3-0-8	3
0.660	0.036	3	E4-0-0	1	46.18	0.231	3	S1-0-3	6	52.95	0.147	3	O2-3-5	2
0.683	0.029	3	S1-5-3	1	46.20	0.127	3	O3-0-3	1	Sb (μg/g)				
0.720	0.007	4	A2-2-3	3	46.27	0.215	3	S1-0-3	1	0.635	0.030	6	E1-0-0	5
As(μg/g)					46.31	0.118	4	O3-0-3	3	0.892	0.033	5	A5-0-3	2
11.6	0.551	3	M2-0-3	1	46.40	0.178	3	O3-0-3	1	1.11	0.076	3	A5-0-3	1
12.3	0.469	6	E1-0-0	5	Ga(μg/g)					1.23	0.058	3	A5-0-3	1
13.5	0.781	3	A5-0-3	1	0.240	0.030	3	A2-4-3	2	1.35	0.142	3	A5-0-3	1
15.2	0.800	3	S1-0-3	1	0.300	0.036	3	S1-4-3	1	1.50	0.200	3	A5-0-3	3
15.6	0.339	3	S1-4-3	4	0.427	0.021	3	S1-3-3	3	Se (μg/g)				
18.1	2.42	3	A5-0-3	3	0.512	0.003	3	S1-4-3	4	4.98	0.202	4	P1-3-5	3
Bi(μg/g)					0.537	0.040	3	E4-0-0	1	5.05	0.252	4	S1-5-3	1
2.20	0.346	3	A5-0-3	3	0.600	0.100	3	M2-0-3	1	5.14	0.172	7	A5-5-3	1
2.57	0.153	3	P1-5-3	1	Ge (μg/g)					5.33	0.058	3	S1-3-3	2
2.57	0.115	3	P1-5-3	1	0.068	0.016	3	E2-4-3	2	5.70	0.954	3	A5-5-3	1
2.70	0.142	3	A5-0-3	1	0.115	0.013	4	P1-0-3	3	5.95	0.145	3	A5-0-3	1
2.87	0.210	4	A5-0-3	2	0.125	0.007	2	P1-0-0	1	6.43	0.379	3	M2-0-3	1
2.90	0.026	3	E2-3-3	2	0.279	0.099	3	S1-0-6	4	6.66	0.214	3	S1-4-3	4
3.00	0.217	3	A5-4-3	2	0.297	0.035	3	M2-0-3	1	6.70	0.295	3	E2-5-3	1
3.17	0.252	3	M2-0-3	1	In (μg/g)					Sn (μg/g)				
3.50	0.190	3	S1-4-3	4	0.100	0.000	3	P1-4-3	1	0.720	0.040	3	S1-4-3	2
4.00	0.200	3	E4-0-0	1	0.100	0.000	3	S1-4-3	1	1.60	0.173	3	E0-0-0	3
Cd(μg/g)					0.193	0.032	3	A2-4-3	2	2.27	0.115	3	P1-0-6	1
0.627	0.032	3	A2-4-3	2	0.287	0.015	3	E0-0-0	3	2.30	0.294	4	E4-0-6	3
0.650	0.129	4	P1-5-3	1	0.626	0.015	3	S1-4-3	4	4.33	0.321	3	E0-0-0	1
0.657	0.081	3	A2-5-3	1	Mn (μg/g)					4.84	0.200	3	S1-4-6	4
0.767	0.058	3	M2-0-3	1	25.7	1.23	4	A1-0-3	3	Te (μg/g)				
0.783	0.102	3	S1-0-0	4	27.4	0.569	3	M2-0-3	1	0.687	0.031	3	A5-0-3	1
0.793	0.046	4	A2-0-3	3	28.5	1.04	3	E2-4-3	2	0.762	0.044	4	P1-2-3	3
Co(μg/g)					30.0	0.000	3	A1-0-3	6	0.850	0.070	3	S1-3-3	2
2.73	0.208	3	M2-0-3	1	30.5	1.34	3	S1-5-3	4	0.876	0.016	3	S1-4-3	4
3.00	0.418	3	E2-4-3	2	31.5	0.810	3	A1-4-3	4	1.09	0.176	7	A2-5-3	1
3.44	0.242	3	N1-0-0	1	Ni (μg/g)					1.16	0.196	5	P1-5-3	1
3.61	0.140	6	E1-0-0	5	30.2	1.44	3	A1-0-8	6	1.22	0.100	6	A5-5-3	1
5.20	0.400	3	E0-0-0	3	31.2	1.44	3	S1-3-3	1	Tl(μg/g)				
5.58	0.381	3	S1-0-3	4	32.0	1.83	4	E0-0-3	3	0.140	0.010	3	A2-4-3	2
Cu(μg/g)					33.5	0.473	3	M2-0-3	1	0.589	0.123	3	S1-4-3	4
393	2.67	3	S1-0-3	1	35.1	1.54	3	E2-4-3	2	0.590	0.155	3	E0-0-0	3
405	7.07	2	P0-3-3	1	35.5	0.795	3	S1-0-3	4	Zn (μg/g)				
410	10.0	3	E2-4-3	2	37.0	0.710	3	A1-0-3	4	192	3.46	3	A1-0-3	1
429	15.5	3	A1-0-3	6	37.7	0.287	4	A1-0-3	1	204	6.66	3	E2-4-3	2
455	13.1	3	A0-0-3	4	Pb (μg/g)					205	9.24	3	P1-0-3	1
461	13.5	3	S1-2-3	4	12.7	0.513	3	A1-4-3	2	215	13.5	5	A1-0-3	6
469	6.61	4	A1-0-3	3	23.9	0.698	4	A1-4-3	3	221	11.1	4	A1-0-3	3
					24.3	1.94	3	E2-0-3	1	224	9.29	3	E2-0-3	1
					25.4	0.901	3	A1-0-3	4	228	25.2	3	N1-0-0	1
					30.7	2.52	3	E4-0-0	1	229	5.15	3	A1-0-3	4
										251	10.3	6	N1-0-0	5

表 19 黄铜矿矿物标准物质(GSM-2)组均值数据表

含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室
Ag (μg/g)					Fe (%)					S (%)				
795	15.3	3	N1-0-0	5	29.92	0.260	3	E2-0-3	1	34.41	0.247	3	O2-0-6	4
796	0.495	2	N1-0-0	1	30.00	0.100	3	E1-0-0	5	34.58	0.228	5	O2-0-0	6
802	9.07	3	S1-5-3	1	30.10	0.110	3	O3-2-3	1	34.68	0.023	4	O3-0-8	3
839	15.5	3	A1-5-3	2	30.19	0.036	3	O3-3-6	2	34.69	0.075	3	O2-3-3	1
857	2.14	3	A1-0-3	4	30.20	0.328	3	O3-3-3	1	34.71	0.144	3	O2-0-6	1
860	10.8	6	A1-0-3	1	30.33	0.076	3	O3-2-3	3	34.77	0.106	4	O2-0-6	2
878	17.9	4	A1-0-3	3	30.34	0.180	4	O3-3-3	1	35.02	0.260	5	O2-0-0	6
887	16.7	3	A1-0-3	2	30.51	0.354	4	S1-3-3	1	Sb (μg/g)				
897	5.77	3	A1-0-8	6	30.53	0.371	3	A0-0-3	1	1.11	0.134	2	N1-0-0	1
As (μg/g)					30.84	0.191	3	A5-0-3	1	1.47	0.208	3	A5-3-3	1
1.36	0.104	3	A5-0-3	2	Ga (μg/g)					1.68	0.100	3	N1-0-0	5
1.70	0.100	3	S1-0-3	1	0.243	0.031	3	S1-4-3	1	2.56	0.135	4	A5-0-3	2
2.06	0.149	3	S1-4-3	4	0.263	0.006	3	A2-4-3	2	2.70	0.436	3	A5-3-3	3
3.20	0.346	3	A5-0-3	1	0.350	0.026	3	S1-0-3	3	3.68	0.778	4	A5-3-3	1
4.63	0.115	3	A5-0-3	1	0.382	0.018	3	S1-4-3	4	4.15	0.319	3	S1-4-3	4
5.57	1.03	3	A5-4-3	3	0.420	0.026	3	M2-0-3	1	4.60	0.361	3	E2-0-3	1
Bi (μg/g)					Ge (μg/g)					Se (μg/g)				
11.8	0.265	3	A5-3-3	3	0.057	0.010	4	P1-0-3	3	45.1	1.06	3	S1-4-3	4
12.3	0.850	3	M2-0-3	1	0.061	0.010	3	E2-4-3	2	45.7	1.01	3	E1-0-0	5
14.3	2.41	3	S1-0-6	4	0.347	0.045	3	M2-0-3	1	45.9	2.29	4	A5-5-3	1
16.4	1.35	3	E2-0-3	1	1.10	0.038	3	S1-4-3	4	48.4	0.624	3	S1-3-3	2
16.8	1.89	4	P1-3-3	1	In (μg/g)					48.8	4.03	6	S1-5-3	1
17.0	1.16	3	A5-5-3	2	* 35.8	2.50	3	E2-5-3	1	49.3	4.36	4	P1-0-8	3
17.8	1.26	3	P1-4-3	1	59.7	0.577	3	P0-0-3	1	49.5	4.47	6	A5-5-3	1
18.0	0.532	4	A5-0-3	2	62.6	1.69	3	S1-4-3	4	49.5	0.212	2	N1-0-0	1
18.1	1.47	3	A5-3-3	1	66.0	1.00	3	M2-0-3	1	50.1	0.624	3	A5-3-3	1
18.5	0.707	2	E4-0-0	1	67.5	1.36	3	A2-4-3	2	50.9	1.65	3	M2-0-3	1
Cd (μg/g)					67.7	2.52	3	E4-0-0	3	Sn (μg/g)				
18.6	0.423	3	A0-0-3	4	68.1	0.557	3	P0-4-3	2	3.17	0.252	3	E4-0-0	3
19.0	0.538	4	A0-4-3	3	74.9	3.35	3	S1-4-3	1	3.50	1.28	3	E2-3-3	2
19.6	0.252	3	M2-0-3	1	Mn (μg/g)					3.53	0.379	3	S1-3-3	2
20.1	0.416	3	E2-0-3	1	41.9	1.98	5	A1-0-3	1	4.05	0.443	4	S1-4-5	1
20.3	0.500	4	P0-5-3	1	42.4	0.763	4	A1-0-3	3	6.13	0.115	3	P1-0-6	1
21.2	0.252	3	P1-5-3	2	46.3	4.76	3	E2-0-3	1	9.33	0.611	3	E4-0-0	1
21.2	0.458	3	E2-4-3	2	47.4	0.040	3	A1-0-3	4	10.7	0.181	3	S1-4-5	4
21.3	1.16	3	A1-0-3	6	49.7	2.73	3	S1-0-3	4	Te (μg/g)				
Co (μg/g)					49.8	0.961	3	E2-0-3	2	6.43	0.252	3	M2-0-3	1
70.0	5.60	4	E4-0-0	3	50.0	0.000	3	A1-0-3	6	7.81	0.409	3	S1-4-3	4
71.0	3.75	2	M2-0-3	1	52.3	1.30	3	M2-0-3	1	8.50	0.265	3	E2-5-3	1
71.0	1.40	3	A0-0-3	1	Ni (μg/g)					10.5	0.252	3	P1-5-3	2
72.8	8.30	3	N1-0-0	1	34.4	1.25	3	A1-0-3	6	10.5	0.532	4	A0-5-3	1
73.0	2.37	3	E2-0-3	1	36.9	0.416	3	E2-0-3	1	10.6	1.27	4	P0-0-3	3
74.9	0.550	3	S1-0-3	4	40.2	1.74	3	S1-0-3	4	11.6	0.287	4	P1-5-3	1
77.3	4.62	3	A1-0-3	6	40.9	1.36	3	E2-4-3	2	11.9	1.44	5	A5-5-3	1
78.5	1.89	3	E2-0-3	2	41.8	1.87	3	M2-0-3	1	15.8	0.321	3	S1-3-3	2
81.0	0.404	3	E1-0-0	5	44.2	1.62	3	A1-0-3	4	Tl (μg/g)				
81.1	0.611	3	A1-0-3	1	44.7	2.52	3	E4-0-0	3	0.133	0.022	4	E4-0-0	3
Cu (%)					47.6	1.17	3	A0-0-3	1	0.525	0.101	3	S1-0-3	4
33.00	0.000	3	P0-3-3	1	Pb (μg/g)					1.62	0.135	3	S1-4-3	1
33.11	0.162	3	S1-3-3	1	101	2.62	3	A0-0-3	4	Zn (%)				
33.17	0.289	3	S1-3-3	1	101	4.97	4	A0-4-3	3	0.263	0.006	3	A5-0-3	1
33.20	0.090	5	O3-3-3	1	103	10.7	3	E2-0-3	1	0.270	0.000	3	E2-0-3	1
33.35	0.240	3	O3-0-3	4	114	2.00	3	A0-0-3	1	0.280	0.000	3	P0-0-3	1
33.40	0.072	4	O3-3-3	3	116	1.16	3	P0-0-3	1	0.283	0.014	3	A0-0-3	4
33.40	0.101	3	O3-3-3	2	134	4.93	3	E4-0-0	1	0.290	0.004	5	A1-0-0	6
33.42	0.170	2	O3-0-3	6	170	6.00	3	A1-0-3	6	0.320	0.008	4	A0-0-3	3
33.44	0.021	3	O2-4-3	2	185	4.58	3	E2-4-3	2	0.320	0.002	3	E1-0-0	5
33.54	0.055	3	P1-0-0	6						0.321	0.010	3	A0-0-3	2
										0.334	0.007	3	E2-0-3	2
										0.353	0.032	3	N1-0-0	1

表20 方铅矿矿物标准物质(GSM-3)组均值数据表

含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室
Ag (%)					Fe (μg/g)					S (%)				
0.954	0.027	3	A1-5-3	2	105	6.79	3	A1-3-3	2	13.16	0.023	3	O2-0-6	1
0.966	0.022	3	A1-0-3	4	108	6.66	3	S1-3-3	2	13.22	0.046	3	O2-3-6	1
0.967	0.032	3	A5-0-3	1	110	7.55	3	E2-0-3	2	13.28	0.041	4	O3-0-8	3
0.968	0.010	4	A1-4-3	3	121	30.3	3	E2-0-3	1	13.29	0.108	5	O2-3-6	6
0.970	0.042	2	N1-0-0	1	123	10.7	3	A0-0-3	1	13.34	0.006	3	O2-0-6	2
0.971	0.027	3	A1-0-3	2	128	13.6	3	S1-0-3	1	13.37	0.170	3	O2-0-6	4
0.975	0.024	4	A0-0-3	1	148	2.65	4	A0-0-3	3	13.40	0.081	3	O3-0-8	2
0.990	0.075	3	S1-5-3	1	172	1.50	3	S1-0-3	4	* 13.81	0.211	5	O3-0-0	6
0.993	0.006	3	A1-0-3	6	Ga (μg/g)					Sb (%)				
* 1.09	0.012	3	N1-0-0	5	0.120	0.000	3	A2-4-6	2	0.290	0.026	3	E2-0-3	1
As (μg/g)					0.238	0.022	3	S1-4-3	4	0.368	0.029	3	S1-4-3	4
2.61	0.329	3	S1-4-3	4	0.267	0.015	3	S1-4-3	1	0.374	0.010	3	M2-0-3	1
4.37	0.404	3	M2-0-3	1	0.303	0.021	3	S1-0-3	3	0.413	0.021	3	S1-4-3	1
4.93	0.115	3	S1-0-3	1	0.385	0.021	2	M2-0-3	1	0.435	0.012	3	N1-0-0	5
5.34	0.146	3	A5-2-3	2	0.550	0.056	3	S2-4-3	3	0.443	0.021	3	A5-3-3	1
6.05	0.100	4	A5-0-0	1	Ge (μg/g)					0.450	0.010	3	S1-4-3	3
6.17	0.764	3	S1-0-3	1	1.11	0.072	3	S1-4-3	4	0.474	0.002	2	N1-0-0	1
7.67	0.839	3	A5-0-3	3	1.29	0.135	4	P0-4-3	3	0.488	0.005	3	P0-4-3	3
Bi (μg/g)					1.37	0.115	3	E2-4-3	2	0.540	0.012	5	O3-0-3	2
0.877	0.076	3	A5-3-3	3	1.59	0.046	3	P1-0-0	1	Se (μg/g)				
1.00	0.100	3	P1-5-3	1	1.60	0.300	3	M2-0-3	1	0.033	0.012	3	A5-0-3	1
1.18	0.076	3	A5-0-3	1	1.83	0.252	3	E2-3-3	1	0.043	0.022	4	A5-5-3	1
1.19	0.068	3	S1-4-3	4	In (μg/g)					0.103	0.010	4	P0-3-8	3
1.41	0.111	3	A5-5-3	2	0.213	0.015	3	M2-0-3	1	0.412	0.050	3	S1-0-6	4
1.41	0.192	4	A5-3-8	2	0.250	0.000	3	P0-0-3	1	0.475	0.050	4	S1-5-3	1
1.47	0.079	3	A5-0-3	2	0.273	0.012	3	E4-0-0	3	0.596	0.083	3	S1-4-3	4
1.48	0.042	3	A5-5-3	2	0.313	0.067	3	S1-4-3	1	Sn (μg/g)				
1.80	0.000	2	E0-0-0	1	0.354	0.015	3	S1-4-3	4	933	22.5	3	P1-0-6	1
1.87	0.451	3	E2-0-3	1	0.357	0.075	3	A2-4-3	2	1063	61.1	3	E2-4-3	2
Cd (μg/g)					Mn (μg/g)					1080	80.0	3	E4-0-0	3
11.9	0.643	3	E2-0-3	1	1.34	0.151	3	E2-3-3	2	1083	83.9	3	S1-4-6	4
14.7	0.200	3	M2-0-3	1	2.13	0.115	3	M2-0-3	1	1115	55.0	3	S1-4-5	1
14.9	1.10	3	E0-0-0	1	3.02	0.287	4	A0-0-3	3	1193	11.5	3	S1-4-3	2
15.3	0.500	4	A0-0-3	1	Ni (μg/g)					Te (μg/g)				
15.9	0.678	4	A1-4-3	3	0.327	0.060	3	E2-3-3	2	0.025	0.006	4	P1-5-3	1
16.6	0.573	3	A1-0-3	4	3.83	0.179	3	S1-0-3	4	0.065	0.026	3	A5-5-3	1
19.5	0.153	3	A1-5-3	2	6.00	1.74	3	E4-0-0	3	0.067	0.016	4	A0-5-3	1
19.9	0.458	3	P1-5-3	2	6.20	0.557	3	S1-3-3	1	0.068	0.008	4	P0-8-3	3
20.0	0.000	3	A1-0-3	6	Pb (%)					0.069	0.012	3	S1-0-6	4
Co (μg/g)					83.59	0.092	2	P1-0-0	6	Tl (μg/g)				
0.247	0.025	3	M2-0-3	1	83.75	0.087	3	O3-3-3	2	0.543	0.081	3	E0-0-0	1
0.275	0.029	4	E4-0-0	3	84.05	0.280	3	O3-3-3	6	0.547	0.135	3	E4-0-0	3
0.333	0.006	3	E2-3-3	2	84.28	0.196	3	O3-3-3	4	0.607	0.070	3	M2-0-3	1
0.365	0.022	3	S1-4-3	4	84.36	0.132	4	O3-3-3	2	0.682	0.042	3	S1-4-3	4
0.550	0.100	4	E4-0-0	3	84.36	0.179	3	P0-0-3	1	0.687	0.015	3	A2-4-3	2
Cu (μg/g)					84.39	0.098	3	O3-3-3	1	0.813	0.129	3	S1-4-3	1
57.2	0.600	4	A0-0-3	1	84.51	0.129	3	A5-3-3	1	Zn (μg/g)				
61.7	1.47	3	A0-0-3	4	84.56	0.155	4	O3-3-3	2	496	15.4	3	A1-3-3	2
61.8	2.60	4	A0-0-3	3	84.75	0.055	3	O3-3-3	1	505	7.80	4	A0-0-3	1
62.1	0.252	3	S1-3-3	1	S (μg/g)					510	26.7	5	A1-0-0	6
62.7	2.02	3	A1-5-3	2	84.36	0.179	3	P0-0-3	1	535	18.0	3	A5-0-3	1
63.8	2.41	3	S1-0-3	4	84.36	0.179	3	P0-0-3	1	553	11.5	3	P0-0-3	1
64.0	2.00	3	A1-0-3	6	84.36	0.179	3	P0-0-3	1	560	14.2	3	A0-0-3	4
65.7	4.62	3	P0-0-3	1	84.36	0.179	3	P0-0-3	1	575	8.16	4	A0-0-3	3

表 21 闪锌矿物标准物质(GSM-4)组均值数据表

含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室	含量	s	n	方法	实验室
Ag (μg/g)					Cu (μg/g)					Pb (μg/g)				
4.45	0.212	2	A2-5-3	1	1047	28.9	3	A1-5-3	2	695	13.3	3	P1-0-3	1
4.79	0.111	3	A1-5-3	2	1070	75.5	3	A1-0-3	6	897	18.7	3	A1-0-3	4
4.87	0.166	4	A1-4-3	3	1167	57.7	3	P1-0-3	1	957	13.5	4	A1-0-3	3
4.87	0.513	3	M2-0-3	1	Fe (%)					1023	72.3	3	A1-5-3	2
5.00	0.866	3	A1-0-3	6	1.86	0.085	3	N1-0-0	1	1027	60.3	3	A1-0-3	6
5.03	0.376	6	A2-5-3	2	2.01	0.025	3	E2-0-3	1	1033	57.7	3	E2-0-3	1
5.03	0.376	6	A2-5-3	2	2.06	0.025	3	E2-0-3	4	1067	115	3	A0-0-3	1
5.14	0.148	3	A1-0-3	4	2.10	0.035	3	A1-5-3	2	1067	115	3	A1-0-3	1
5.67	0.058	3	A2-4-3	1	2.11	0.029	5	S1-0-3	6	1133	37.9	3	E2-0-3	2
* 10.6	1.02	3	E4-0-0	1	2.13	0.006	3	A1-0-3	1	S (%)				
As (μg/g)					2.13	0.040	3	S1-0-3	4	32.02	0.125	3	O2-3-6	2
0.957	0.117	3	A5-2-3	2	2.17	0.000	3	A1-0-3	2	32.27	0.029	4	O3-0-8	3
2.93	0.098	3	S1-4-3	4	2.18	0.006	3	S1-0-3	1	32.30	0.123	3	O2-3-6	1
2.93	0.115	3	S1-6-3	1	2.21	0.006	3	O3-0-3	4	32.33	0.052	3	O3-0-8	2
3.03	0.462	3	S1-0-3	1	2.23	0.015	3	A5-0-3	1	32.39	0.012	3	O2-3-6	1
3.03	0.462	3	S1-6-3	1	2.46	0.013	4	S1-6-3	3	32.40	0.416	3	O2-3-6	4
4.47	0.287	4	A5-0-3	1	Ga (μg/g)					32.59	0.281	5	O2-0-0	6
5.43	1.57	3	A5-4-3	3	225	3.40	3	S1-4-3	4	Sb (μg/g)				
Bi (μg/g)					244	0.00	2	M2-0-3	1	103	7.64	3	E4-0-0	1
4.30	0.255	3	S1-4-3	4	244	5.86	3	E4-0-0	1	225	4.67	3	S1-4-3	4
4.33	0.473	3	M2-0-3	1	247	5.77	3	S1-4-6	2	235	11.5	3	S1-0-6	2
5.76	0.323	3	A5-0-3	1	252	6.36	3	S1-4-3	1	247	8.66	3	A5-2-3	2
6.10	0.624	3	A5-3-3	3	267	20.8	3	A2-4-3	2	254	8.62	3	S1-4-3	1
6.25	1.75	4	P1-5-3	1	281	8.08	3	S2-4-3	3	255	20.5	2	M2-0-3	1
6.47	1.10	3	E2-5-3	1	Ge (μg/g)					263	9.45	3	S1-4-3	3
7.00	0.361	3	E4-0-0	1	4.67	0.099	3	S1-4-3	4	285	9.45	3	A5-0-3	1
7.15	0.352	3	A5-5-3	2	5.79	0.131	3	P1-4-3	1	Se (μg/g)				
7.60	0.255	3	A5-3-6	2	5.96	0.139	3	P1-0-3	3	1.47	0.251	4	A5-5-3	1
Cd (%)					5.99	0.046	3	P1-4-3	1	2.03	0.208	3	S1-3-3	2
0.145	0.006	4	A0-0-3	3	6.30	0.400	3	M2-0-3	1	2.60	0.000	3	A5-0-3	1
0.146	0.006	3	E2-0-3	4	6.40	0.200	3	A5-4-3	2	3.47	0.244	3	S1-4-3	4
0.149	0.006	3	A1-0-3	4	6.90	0.100	3	E4-0-0	1	3.50	0.142	4	P1-0-8	3
0.150	0.000	4	A1-0-3	1	In (μg/g)					3.83	1.26	4	S1-5-3	1
0.150	0.000	3	E2-0-3	1	* 7.70	0.300	3	E4-0-0	3	4.05	0.636	2	M2-0-3	1
0.150	0.002	3	M2-0-3	1	19.1	0.239	3	S1-4-3	4	Sn (μg/g)				
0.154	0.001	3	A1-5-3	2	20.4	0.000	3	P1-0-3	1	2.60	0.436	3	E4-0-0	3
0.154	0.003	2	P1-5-3	1	20.6	0.153	3	M2-0-3	1	2.80	0.200	3	P1-0-6	1
0.155	0.001	5	A1-0-3	6	20.9	0.361	3	E2-4-3	2	3.10	0.361	3	E2-4-3	2
0.160	0.002	3	E2-0-3	2	21.4	1.10	3	S1-4-3	1	3.43	0.404	3	S1-4-3	2
0.161	0.001	3	P1-5-3	2	23.3	3.51	3	E4-0-0	1	4.10	0.361	3	E0-0-0	1
Co (μg/g)					Mn (μg/g)					* 7.00	0.000	3	P1-0-3	1
451	7.32	3	A1-0-3	4	155	2.52	3	A5-0-3	1	* 17.7	0.268	3	S1-0-6	4
469	8.07	3	S1-0-3	4	158	6.66	3	M2-0-3	1	Te (μg/g)				
470	6.93	3	A1-0-3	1	162	2.31	3	A1-0-3	1	0.068	0.015	4	A0-5-3	1
473	96.1	3	E4-0-0	3	166	5.96	3	E2-0-3	4	0.085	0.007	4	P0-2-3	3
488	8.02	3	E2-0-3	1	167	5.77	3	A1-5-3	2	0.297	0.049	3	S1-4-3	4
491	1.00	3	E2-3-3	2	169	4.04	4	A1-0-8	3	0.373	0.021	4	P1-5-3	1
497	10.8	3	N1-0-0	1	171	2.65	3	E2-0-3	1	0.432	0.038	4	A5-5-3	1
498	2.64	3	S1-0-3	1	173	4.54	3	A0-0-3	4	Zn (%)				
504	0.00	3	A1-0-3	6	175	5.88	3	S1-0-3	4	62.24	0.204	3	A5-0-3	1
506	3.51	3	M2-0-3	1	178	14.5	5	A1-0-3	6	62.40	0.515	5	P0-0-3	6
510	10.0	3	A1-5-3	2	181	10.4	3	E2-0-3	2	62.40	0.000	3	P1-0-3	1
537	3.06	3	A1-0-3	1	Ni (μg/g)					62.50	0.000	3	P1-3-3	1
Cu (μg/g)					36.4	0.404	3	A2-5-3	2	62.64	0.026	3	O3-3-3	2
907	15.1	3	S1-3-3	1	40.7	2.23	3	M2-0-3	1	62.68	0.109	4	O3-3-3	3
929	15.1	3	A0-0-3	1	40.9	1.92	3	A1-0-3	6	62.69	0.032	3	O3-2-3	1
959	7.55	4	A0-0-3	3	42.7	2.39	3	E2-3-6	2	* 63.22	0.205	3	O3-0-3	4
969	33.1	4	A1-0-3	1	43.3	4.51	3	S1-0-3	1					
974	5.26	3	S1-0-3	4	45.8	2.33	3	S1-0-3	4					
985	26.0	3	E2-0-3	1	46.8	8.69	4	E4-0-0	3					
1017	47.3	3	S1-0-3	4	49.0	1.13	3	A1-0-6	4					
1043	64.3	3	E2-0-3	2										

10 均匀性检验数据表

MPDPS <i>F</i> -检验表					GSM-1,Cu (μg/g)					MPDPS <i>F</i> -检验表					GSM-1,Fe (%)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	435	400	835	417.5	1	48.15	48.1	96.25	48.12	1	48.15	48.1	96.25	48.12	1	48.15	48.1	96.25	48.12
2	415	410	825	412.5	2	48.4	50.1	98.5	49.25	2	48.4	50.1	98.5	49.25	2	48.4	50.1	98.5	49.25
3	430	430	860	430	3	48.1	46.2	94.3	47.15	3	48.1	46.2	94.3	47.15	3	48.1	46.2	94.3	47.15
4	425	420	845	422.5	4	48.6	48.15	96.75	48.38	4	48.6	48.15	96.75	48.38	4	48.6	48.15	96.75	48.38
5	415	410	825	412.5	5	49.4	47.3	96.7	48.35	5	49.4	47.3	96.7	48.35	5	49.4	47.3	96.7	48.35
6	425	435	860	430	6	48.1	49.2	97.3	48.65	6	48.1	49.2	97.3	48.65	6	48.1	49.2	97.3	48.65
7	420	420	840	420	7	49.5	48.75	98.25	49.12	7	49.5	48.75	98.25	49.12	7	49.5	48.75	98.25	49.12
8	420	425	845	422.5	8	49.45	48.5	97.95	48.97	8	49.45	48.5	97.95	48.97	8	49.45	48.5	97.95	48.97
9	420	425	845	422.5	9	47.3	49	96.3	48.15	9	47.3	49	96.3	48.15	9	47.3	49	96.3	48.15
10	410	425	835	417.5	10	49.2	45	94.2	47.1	10	49.2	45	94.2	47.1	10	49.2	45	94.2	47.1
11	415	410	825	412.5	11	47.55	44.7	92.25	46.12	11	47.55	44.7	92.25	46.12	11	47.55	44.7	92.25	46.12
12	430	430	860	430	12	47.65	49.6	97.25	48.62	12	47.65	49.6	97.25	48.62	12	47.65	49.6	97.25	48.62
13	430	430	860	430	13	46.55	47.15	93.7	46.85	13	46.55	47.15	93.7	46.85	13	46.55	47.15	93.7	46.85
14	420	435	855	427.5	14	49.05	45.95	95	47.5	14	49.05	45.95	95	47.5	14	49.05	45.95	95	47.5
15	430	415	845	422.5	15	46.45	45.9	92.35	46.18	15	46.45	45.9	92.35	46.18	15	46.45	45.9	92.35	46.18
16	420	415	835	417.5	16	47.5	46.7	94.2	47.1	16	47.5	46.7	94.2	47.1	16	47.5	46.7	94.2	47.1
17	430	445	875	437.5	17	48.15	47.35	95.5	47.75	17	48.15	47.35	95.5	47.75	17	48.15	47.35	95.5	47.75
18	420	420	840	420	18	45.85	46.9	92.75	46.38	18	45.85	46.9	92.75	46.38	18	45.85	46.9	92.75	46.38
19	420	415	835	417.5	19	49.95	47.6	97.55	48.78	19	49.95	47.6	97.55	48.78	19	49.95	47.6	97.55	48.78
20	415	435	850	425	20	46.65	47.35	94	47	20	46.65	47.35	94	47	20	46.65	47.35	94	47
21	410	425	835	417.5	21	46.85	45.8	92.65	46.32	21	46.85	45.8	92.65	46.32	21	46.85	45.8	92.65	46.32
22	420	425	845	422.5	22	46.25	46.8	93.05	46.53	22	46.25	46.8	93.05	46.53	22	46.25	46.8	93.05	46.53
23	435	425	860	430	23	47.15	46.55	93.7	46.85	23	47.15	46.55	93.7	46.85	23	47.15	46.55	93.7	46.85
24	425	425	850	425	24	45	48.4	93.4	46.7	24	45	48.4	93.4	46.7	24	45	48.4	93.4	46.7
25	435	445	880	440	25	46.15	47.25	93.4	46.7	25	46.15	47.25	93.4	46.7	25	46.15	47.25	93.4	46.7
26	420	430	850	425	26	45.2	45.55	90.75	45.38	26	45.2	45.55	90.75	45.38	26	45.2	45.55	90.75	45.38
27	425	420	845	422.5	27	48.5	46.7	95.2	47.6	27	48.5	46.7	95.2	47.6	27	48.5	46.7	95.2	47.6
28	430	435	865	432.5	28	46.5	46.75	93.25	46.62	28	46.5	46.75	93.25	46.62	28	46.5	46.75	93.25	46.62
29	430	420	850	425	29	45.9	46.15	92.05	46.03	29	45.9	46.15	92.05	46.03	29	45.9	46.15	92.05	46.03
30	415	435	850	425	30	46.1	50	96.1	48.05	30	46.1	50	96.1	48.05	30	46.1	50	96.1	48.05
31	430	435	865	432.5	31	47.3	47.3	94.6	47.3	31	47.3	47.3	94.6	47.3	31	47.3	47.3	94.6	47.3
32	435	435	870	435	32	49.6	49.8	99.4	49.7	32	49.6	49.8	99.4	49.7	32	49.6	49.8	99.4	49.7
33	445	430	875	437.5	33	48.15	48.7	96.85	48.43	33	48.15	48.7	96.85	48.43	33	48.15	48.7	96.85	48.43
34	420	435	855	427.5	34	46.95	48.8	95.75	47.88	34	46.95	48.8	95.75	47.88	34	46.95	48.8	95.75	47.88
35	430	440	870	435	35	49	47.05	96.05	48.03	35	49	47.05	96.05	48.03	35	49	47.05	96.05	48.03
36	420	420	840	420	36	48.8	48.55	97.35	48.67	36	48.8	48.55	97.35	48.67	36	48.8	48.55	97.35	48.67

总平均 425(400~445),*s*=9.15,RSD=2.15%,
F=1.69。

总平均 47.5639(44.7~50.1),*s*=1.36,RSD=2.87%,
F=1.54。

MPDPS F-检验表 GSM-1,MnO (μg/g)					MPDPS F-检验表 GSM-1,Ni (μg/g)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	30	31	61	30.5	1	35	36	71	35.5
2	32	32	64	32	2	37	39	76	38
3	31	31	62	31	3	35	41	76	38
4	33	32	65	32.5	4	38	36	74	37
5	30	30	60	30	5	37	40	77	38.5
6	29	30	59	29.5	6	44	36	80	40
7	31	31	62	31	7	37	47	84	42
8	32	32	64	32	8	38	35	73	36.5
9	33	32	65	32.5	9	37	37	74	37
10	32	31	63	31.5	10	40	39	79	39.5
11	31	31	62	31	11	37	40	77	38.5
12	40	33	73	36.5	12	38	37	75	37.5
13	30	31	61	30.5	13	39	36	75	37.5
14	33	31	64	32	14	39	35	74	37
15	31	32	63	31.5	15	39	39	78	39
16	38	30	68	34	16	40	37	77	38.5
17	33	31	64	32	17	39	41	80	40
18	29	32	61	30.5	18	37	39	76	38
19	32	31	63	31.5	19	39	37	76	38
20	32	30	62	31	20	41	39	80	40
21	31	30	61	30.5	21	41	40	81	40.5
22	30	31	61	30.5	22	39	39	78	39
23	30	28	58	29	23	41	37	78	39
24	31	29	60	30	24	38	40	78	39
25	31	30	61	30.5	25	40	36	76	38
26	30	31	61	30.5	26	40	40	80	40
27	31	33	64	32	27	39	37	76	38
28	30	30	60	30	28	38	41	79	39.5
29	31	32	63	31.5	29	41	41	82	41
30	30	30	60	30	30	40	44	84	42
31	31	30	61	30.5	31	41	38	79	39.5
32	31	30	61	30.5	32	46	37	83	41.5
33	31	31	62	31	33	42	41	83	41.5
34	31	29	60	30	34	40	42	82	41
35	31	32	63	31.5	35	48	42	90	45
36	32	30	62	31	36	41	43	84	42

总平均 31.1667(28~40),*s*=1.72,RSD=5.52%。
F=1.51。

总平均 39.2361(35~48),*s*=2.67,RSD=6.80%。
F=1.10。

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-1,Zn (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	243.7	242.8	486.5	243.2
2	249.1	242.4	491.5	245.8
3	242.8	248.9	491.7	245.9
4	243.9	247.8	491.7	245.9
5	243.7	242.6	486.3	243.1
6	241.8	246.6	488.4	244.2
7	242.4	240.7	483.1	241.5
8	248.6	244.7	493.3	246.6
9	243.4	246.4	489.8	244.9
10	243.9	246.2	490.1	245
11	246.6	245.5	492.1	246.1
12	244.3	248.6	492.9	246.5
13	248.9	246.6	495.5	247.8
14	246.6	245.5	492.1	246.1
15	246.6	248	494.6	247.3
16	249.1	248.2	497.3	248.6
17	247.6	243.4	491	245.5
18	240.7	243.4	484.1	242
19	245.9	244.9	490.8	245.4
20	248.2	248.9	497.1	248.5
21	247.6	246.8	494.4	247.2
22	246.2	247.6	493.8	246.9
23	245.7	248.4	494.1	247
24	247.8	248	495.8	247.9
25	251.4	247	498.4	249.2
26	247.2	248.6	495.8	247.9
27	246.4	247.2	493.6	246.8
28	245.1	250.9	496	248
29	247.2	247.2	494.4	247.2
30	246.8	242.8	489.6	244.8
31	247.8	248.2	496	248
32	245.5	241.8	487.3	243.6
33	243.2	246.7	489.9	244.9
34	245.5	243.9	489.4	244.7
35	247	239.1	486.1	243.1
36	246.6	246.2	492.8	246.4

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-2,Ag (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	875	865	1740	870
2	840	855	1695	847.5
3	850	855	1705	852.5
4	880	870	1750	875
5	865	860	1725	862.5
6	860	850	1710	855
7	855	835	1690	845
8	865	870	1735	867.5
9	895	870	1765	882.5
10	855	840	1695	847.5
11	845	825	1670	835
12	890	855	1745	872.5
13	860	825	1685	842.5
14	850	830	1680	840
15	865	860	1725	862.5
16	835	870	1705	852.5
17	860	835	1695	847.5
18	845	850	1695	847.5
19	855	875	1730	865
20	885	885	1770	885
21	855	835	1690	845
22	830	845	1675	837.5
23	850	860	1710	855
24	855	825	1680	840
25	880	880	1760	880
26	845	865	1710	855
27	830	890	1720	860
28	865	860	1725	862.5
29	890	820	1710	855
30	860	885	1745	872.5
31	835	840	1675	837.5
32	845	860	1705	852.5
33	855	870	1725	862.5
34	885	880	1765	882.5
35	885	860	1745	872.5
36	850	855	1705	852.5

总平均 245.935(239.1~251.4), $s=2.50$,RSD=1.02%,
 $F=1.35$ 。

总平均 857.708(820~895), $s=18.25$,RSD=2.13%,
 $F=1.44$ 。

MPDPS F-检验表 GSM-2,Co (μg/g)					MPDPS F-检验表 GSM-2,Cu (%)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	74	80	154	77	1	32.21	33.39	65.6	32.8
2	74	78	152	76	2	32.12	32.64	64.76	32.38
3	78	76	154	77	3	32.46	32.21	64.67	32.33
4	74	78	152	76	4	32.68	32.64	65.32	32.66
5	76	74	150	75	5	32.76	32.89	65.65	32.82
6	76	74	150	75	6	32.1	32.26	64.36	32.18
7	80	76	156	78	7	33.72	31.86	65.58	32.79
8	76	76	152	76	8	33.07	33.22	66.29	33.15
9	74	78	152	76	9	32.93	32.83	65.76	32.88
10	74	76	150	75	10	32.41	32.57	64.98	32.49
11	70	78	148	74	11	32.93	32.63	65.56	32.78
12	74	80	154	77	12	32.54	32.79	65.33	32.67
13	74	78	152	76	13	32.42	32.9	65.32	32.66
14	76	74	150	75	14	33.13	33.31	66.44	33.22
15	76	76	152	76	15	32.33	32.63	64.96	32.48
16	68	78	146	73	16	32.73	32.88	65.61	32.81
17	76	82	158	79	17	32.74	32.9	65.64	32.82
18	78	78	156	78	18	32.78	32.74	65.52	32.76
19	78	74	152	76	19	33.38	32.51	65.89	32.94
20	78	80	158	79	20	33.35	32.91	66.26	33.13
21	82	76	158	79	21	32.76	32.43	65.19	32.6
22	74	78	152	76	22	32.55	32.25	64.8	32.4
23	74	80	154	77	23	31.94	35.71	67.65	33.83
24	76	80	156	78	24	33.58	32.47	66.05	33.03
25	76	82	158	79	25	32.8	31.99	64.79	32.4
26	78	82	160	80	26	32.37	32.79	65.16	32.58
27	84	78	162	81	27	32.78	32.46	65.24	32.62
28	82	80	162	81	28	32.6	32.84	65.44	32.72
29	84	82	166	83	29	33.09	32.82	65.91	32.96
30	84	68	152	76	30	32.17	31.93	64.1	32.05
31	78	86	164	82	31	32.2	32.19	64.39	32.19
32	78	80	158	79	32	31.68	31.63	63.31	31.65
33	84	84	168	84	33	32.48	32.99	65.47	32.74
34	78	84	162	81	34	33.47	32.6	66.07	33.03
35	84	76	160	80	35	32.79	31.94	64.73	32.37
36	80	84	164	82	36	32.79	32.76	65.55	32.78

总平均 77.8333(68~86), $s=3.78$, $RSD=4.86\%$,
 $F=1.01$.

总平均 32.6854(31.63~35.71), $s=0.57$, $RSD=1.73\%$,
 $F=1.21$.

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-2, Fe (%)		
编号	χ_1	χ_2	总和	平均
1	31.21	31.46	62.67	31.33
2	30.87	31.51	62.38	31.19
3	31.37	31.7	63.07	31.53
4	31.15	30.72	61.87	30.93
5	30.66	31.1	61.76	30.88
6	31.49	31.23	62.72	31.36
7	31.11	30.22	61.33	30.67
8	30.97	31.29	62.26	31.13
9	31.39	31.13	62.52	31.26
10	31.07	31.01	62.08	31.04
11	31.16	30.26	61.42	30.71
12	30.76	31.34	62.1	31.05
13	30.88	31.23	62.11	31.06
14	31.13	31.48	62.61	31.31
15	30.89	31.08	61.97	30.99
16	30.61	31.1	61.71	30.85
17	30.38	31.33	61.71	30.85
18	30.47	30.99	61.46	30.73
19	31.93	31.18	63.11	31.56
20	31.15	31.28	62.43	31.22
21	30.44	30.37	60.81	30.41
22	30.62	29.67	60.29	30.15
23	30.3	33.6	63.9	31.95
24	29.99	30.51	60.5	30.25
25	30.34	30.24	60.58	30.29
26	30.32	30.67	60.99	30.49
27	29.97	30.16	60.13	30.06
28	29.46	30.45	59.91	29.95
29	30.2	30.47	60.67	30.33
30	30.68	30.1	60.78	30.39
31	30.59	30.23	60.82	30.41
32	29.91	30.25	60.16	30.08
33	30.31	31.07	61.38	30.69
34	30.85	30.14	60.99	30.49
35	30.7	29.88	60.58	30.29
36	30.91	30.54	61.45	30.73

总平均 30.7949(29.46~33.6), $s=0.61$, $RSD=2.00\%$,
 $F=1.58$ 。

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-2, MnO ($\mu\text{g/g}$)		
编号	χ_1	χ_2	总和	平均
1	54.1	52.7	106.8	53.4
2	51.9	52.1	104	52
3	56.7	59.6	116.3	58.15
4	53.3	51.9	105.2	52.6
5	52.7	54.7	107.4	53.7
6	51.4	58.7	110.1	55.05
7	55.1	53.5	108.6	54.3
8	62.6	57.6	120.2	60.1
9	56.8	59.5	116.3	58.15
10	54.9	56.5	111.4	55.7
11	55.8	52.8	108.6	54.3
12	57.1	51.3	108.4	54.2
13	57.3	53.9	111.2	55.6
14	58.6	53.1	111.7	55.85
15	57.4	57.5	114.9	57.45
16	53.7	55	108.7	54.35
17	59.3	55.5	114.8	57.4
18	54.7	58.3	113	56.5
19	55.7	55.8	111.5	55.75
20	54.6	55.1	109.7	54.85
21	52.2	53.2	105.4	52.7
22	52.1	50.7	102.8	51.4
23	53.3	54.6	107.9	53.95
24	52.1	56.2	108.3	54.15
25	54.6	54.1	108.7	54.35
26	50.8	52.6	103.4	51.7
27	58.6	54	112.6	56.3
28	52.2	56.3	108.5	54.25
29	51	56.7	107.7	53.85
30	51.4	53.3	104.7	52.35
31	52.8	53.9	106.7	53.35
32	50.8	57.4	108.2	54.1
33	57.9	56	113.9	56.95
34	53.5	52.5	106	53
35	54.2	53.4	107.6	53.8
36	55.8	55.5	111.3	55.65

总平均 54.7569(50.7~62.6), $s=2.54$, $RSD=4.63\%$,
 $F=1.51$ 。

MPDPS F-检验表 GSM-2,Ni (μg/g)					MPDPS F-检验表 GSM-2,Pb (μg/g)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	56	42	98	49	1	145	195	340	170
2	38	44	82	41	2	142	128	270	135
3	42	44	86	43	3	185	160	345	172.5
4	46	46	92	46	4	205	185	390	195
5	42	50	92	46	5	180	145	325	162.5
6	48	44	92	46	6	197	157	354	177
7	36	46	82	41	7	157	195	352	176
8	40	46	86	43	8	160	187	347	173.5
9	44	44	88	44	9	115	142	257	128.5
10	42	40	82	41	10	158	150	308	154
11	38	50	88	44	11	178	212	390	195
12	44	44	88	44	12	215	150	365	182.5
13	42	46	88	44	13	170	178	348	174
14	42	46	88	44	14	153	172	325	162.5
15	44	56	100	50	15	130	188	318	159
16	40	38	78	39	16	175	165	340	170
17	62	44	106	53	17	225	212	437	218.5
18	48	42	90	45	18	245	150	395	197.5
19	48	46	94	47	19	148	192	340	170
20	44	46	90	45	20	205	148	353	176.5
21	40	46	86	43	21	145	152	297	148.5
22	44	42	86	43	22	192	175	367	183.5
23	40	44	84	42	23	167	220	387	193.5
24	42	44	86	43	24	133	178	311	155.5
25	38	40	78	39	25	162	155	317	158.5
26	46	40	86	43	26	133	128	261	130.5
27	40	46	86	43	27	128	153	281	140.5
28	44	44	88	44	28	210	148	358	179
29	40	48	88	44	29	168	198	366	183
30	48	40	88	44	30	133	185	318	159
31	38	44	82	41	31	190	123	313	156.5
32	50	44	94	47	32	172	135	307	153.5
33	48	40	88	44	33	133	140	273	136.5
34	42	50	92	46	34	163	172	335	167.5
35	46	46	92	46	35	120	143	263	131.5
36	44	46	90	45	36	220	138	358	179
总平均 44.2222(36~62),s=4.38,RSD=9.91%, F=1.41。					总平均 166.819(115~245),s=29.15,RSD=17.47%, F=1.05。				

MPDPSF-检验表					GSM-2,Zn (μg/g)					MPDPS F-检验表					GSM-3,Ag (%)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	3850	3800	7650	3825	1	0.98	1.05	2.03	1.015	1	0.98	1.05	2.03	1.015	1	0.98	1.05	2.03	1.015
2	3800	3800	7600	3800	2	0.975	0.93	1.905	0.9525	2	0.975	0.93	1.905	0.9525	2	0.975	0.93	1.905	0.9525
3	3750	3750	7500	3750	3	1.02	0.99	2.01	1.005	3	1.02	0.99	2.01	1.005	3	1.02	0.99	2.01	1.005
4	3850	3925	7775	3888	4	0.99	0.985	1.975	0.9875	4	0.99	0.985	1.975	0.9875	4	0.99	0.985	1.975	0.9875
5	3925	3900	7825	3912	5	1.04	0.975	2.015	1.007	5	1.04	0.975	2.015	1.007	5	1.04	0.975	2.015	1.007
6	3775	3775	7550	3775	6	0.975	1.005	1.98	0.99	6	0.975	1.005	1.98	0.99	6	0.975	1.005	1.98	0.99
7	3800	3800	7600	3800	7	1.02	0.975	1.995	0.9975	7	1.02	0.975	1.995	0.9975	7	1.02	0.975	1.995	0.9975
8	3750	3875	7625	3812	8	0.925	0.96	1.885	0.9425	8	0.925	0.96	1.885	0.9425	8	0.925	0.96	1.885	0.9425
9	3800	3825	7625	3812	9	0.995	0.965	1.96	0.98	9	0.995	0.965	1.96	0.98	9	0.995	0.965	1.96	0.98
10	3950	3800	7750	3875	10	1.02	0.96	1.98	0.99	10	1.02	0.96	1.98	0.99	10	1.02	0.96	1.98	0.99
11	3775	3850	7625	3812	11	0.98	1	1.98	0.99	11	0.98	1	1.98	0.99	11	0.98	1	1.98	0.99
12	3925	3825	7750	3875	12	0.945	1.01	1.955	0.9775	12	0.945	1.01	1.955	0.9775	12	0.945	1.01	1.955	0.9775
13	3750	3825	7575	3788	13	1.015	0.92	1.935	0.9675	13	1.015	0.92	1.935	0.9675	13	1.015	0.92	1.935	0.9675
14	3975	3975	7950	3975	14	0.97	0.96	1.93	0.965	14	0.97	0.96	1.93	0.965	14	0.97	0.96	1.93	0.965
15	3900	3875	7775	3888	15	0.915	1.02	1.935	0.9675	15	0.915	1.02	1.935	0.9675	15	0.915	1.02	1.935	0.9675
16	4025	3825	7850	3925	16	0.99	0.94	1.93	0.965	16	0.99	0.94	1.93	0.965	16	0.99	0.94	1.93	0.965
17	3950	3850	7800	3900	17	0.965	0.915	1.88	0.94	17	0.965	0.915	1.88	0.94	17	0.965	0.915	1.88	0.94
18	3850	3850	7700	3850	18	0.975	0.915	1.89	0.945	18	0.975	0.915	1.89	0.945	18	0.975	0.915	1.89	0.945
19	3800	3875	7675	3838	19	1.075	0.93	2.005	1.003	19	1.075	0.93	2.005	1.003	19	1.075	0.93	2.005	1.003
20	3800	4050	7850	3925	20	0.98	0.935	1.915	0.9575	20	0.98	0.935	1.915	0.9575	20	0.98	0.935	1.915	0.9575
21	3875	3875	7750	3875	21	0.97	1.02	1.99	0.995	21	0.97	1.02	1.99	0.995	21	0.97	1.02	1.99	0.995
22	3950	3850	7800	3900	22	0.985	0.97	1.955	0.9775	22	0.985	0.97	1.955	0.9775	22	0.985	0.97	1.955	0.9775
23	3775	3875	7650	3825	23	0.97	0.985	1.955	0.9775	23	0.97	0.985	1.955	0.9775	23	0.97	0.985	1.955	0.9775
24	3775	3900	7675	3838	24	0.99	0.945	1.935	0.9675	24	0.99	0.945	1.935	0.9675	24	0.99	0.945	1.935	0.9675
25	3850	3875	7725	3862	25	1	1	2	1	25	1	1	2	1	25	1	1	2	1
26	3925	3850	7775	3888	26	0.935	0.98	1.915	0.9575	26	0.935	0.98	1.915	0.9575	26	0.935	0.98	1.915	0.9575
27	4000	3950	7950	3975	27	1.02	1.015	2.035	1.017	27	1.02	1.015	2.035	1.017	27	1.02	1.015	2.035	1.017
28	3875	4100	7975	3988	28	1.055	0.955	2.01	1.005	28	1.055	0.955	2.01	1.005	28	1.055	0.955	2.01	1.005
29	4000	3825	7825	3912	29	0.975	0.945	1.92	0.96	29	0.975	0.945	1.92	0.96	29	0.975	0.945	1.92	0.96
30	3850	3825	7675	3838	30	1.05	1.005	2.055	1.027	30	1.05	1.005	2.055	1.027	30	1.05	1.005	2.055	1.027
31	3900	4025	7925	3962	31	0.935	0.95	1.885	0.9425	31	0.935	0.95	1.885	0.9425	31	0.935	0.95	1.885	0.9425
32	3825	3900	7725	3862	32	0.905	0.92	1.825	0.9125	32	0.905	0.92	1.825	0.9125	32	0.905	0.92	1.825	0.9125
33	3825	3850	7675	3838	33	1.01	0.92	1.93	0.965	33	1.01	0.92	1.93	0.965	33	1.01	0.92	1.93	0.965
34	3850	3875	7725	3862	34	0.98	1.025	2.005	1.003	34	0.98	1.025	2.005	1.003	34	0.98	1.025	2.005	1.003
35	3825	3875	7700	3850	35	1.005	1.05	2.055	1.027	35	1.005	1.05	2.055	1.027	35	1.005	1.05	2.055	1.027
36	3825	3975	7800	3900	36	0.92	1.015	1.935	0.9675	36	0.92	1.015	1.935	0.9675	36	0.92	1.015	1.935	0.9675

总平均 3866.67(3750~4100), $s=76.34$, $RSD=1.97\%$,
 $F=1.33$.

总平均 0.979097(0.905~1.075), $s=0.04$, $RSD=4.01\%$,
 $F=1.15$.

MPDPS F-检验表 GSM-3,Cd (μg/g)					MPDPS F-检验表 GSM-3,Cu(μg/g)				
编号	χ1	χ2	总和	平均	编号	χ1	χ2	总和	平均
1	15	15	30	15	1	57.5	57.5	115	57.5
2	15	15	30	15	2	47.5	57.5	105	52.5
3	17.5	15	32.5	16.25	3	60	55	115	57.5
4	15	15	30	15	4	60	55	115	57.5
5	15	15	30	15	5	57.5	55	112.5	56.25
6	15	17.5	32.5	16.25	6	62.5	55	117.5	58.75
7	15	15	30	15	7	55	55	110	55
8	17.5	15	32.5	16.25	8	55	57.5	112.5	56.25
9	15	15	30	15	9	65	62.5	127.5	63.75
10	15	15	30	15	10	60	70	130	65
11	15	15	30	15	11	65	57.5	122.5	61.25
12	15	15	30	15	12	60	52.5	112.5	56.25
13	15	15	30	15	13	62.5	52.5	115	57.5
14	15	17.5	32.5	16.25	14	55	65	120	60
15	15	17.5	32.5	16.25	15	65	62.5	127.5	63.75
16	17.5	17.5	35	17.5	16	60	65	125	62.5
17	17.5	15	32.5	16.25	17	70	65	135	67.5
18	17.5	15	32.5	16.25	18	60	60	120	60
19	17.5	15	32.5	16.25	19	62.5	52.5	115	57.5
20	15	15	30	15	20	60	57.5	117.5	58.75
21	15	15	30	15	21	62.5	65	127.5	63.75
22	17.5	17.5	35	17.5	22	60	67.5	127.5	63.75
23	15	15	30	15	23	60	67.5	127.5	63.75
24	15	15	30	15	24	65	65	130	65
25	15	15	30	15	25	65	60	125	62.5
26	17.5	17.5	35	17.5	26	57.5	60	117.5	58.75
27	15	17.5	32.5	16.25	27	62.5	55	117.5	58.75
28	15	15	30	15	28	67.5	62.5	130	65
29	17.5	15	32.5	16.25	29	55	65	120	60
30	15	15	30	15	30	62.5	65	127.5	63.75
31	15	15	30	15	31	55	60	115	57.5
32	15	15	30	15	32	67.5	65	132.5	66.25
33	15	15	30	15	33	60	55	115	57.5
34	15	15	30	15	34	65	65	130	65
35	15	15	30	15	35	65	70	135	67.5
36	15	15	30	15	36	60	57.5	117.5	58.75
总平均 15.5556(15~17.5),s=1.05,RSD=6.73%, F=1.53.					总平均 60.625(47.5~70),s=4.80,RSD=7.91%, F=1.72.				

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-3. Fe (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	190	192.5	382.5	191.2
2	192.5	192.5	385	192.5
3	197.5	192.5	390	195
4	192.5	163	355.5	177.8
5	217.5	165	382.5	191.2
6	195	197.5	392.5	196.2
7	192.5	200	392.5	196.2
8	170	172.5	342.5	171.2
9	162.5	180	342.5	171.2
10	207.5	210	417.5	208.8
11	170	200	370	185
12	195	180	375	187.5
13	192.5	225	417.5	208.8
14	195	225	420	210
15	177.5	195	372.5	186.2
16	217.5	215	432.5	216.2
17	187.5	170	357.5	178.8
18	177.5	217.5	395	197.5
19	175	237.5	412.5	206.2
20	220	222.5	442.5	221.2
21	190	165	355	177.5
22	200	182.5	382.5	191.2
23	232.5	195	427.5	213.8
24	185	225	410	205
25	222.5	205	427.5	213.8
26	165	200	365	182.5
27	210	225	435	217.5
28	170	190	360	180
29	222.5	230	452.5	226.2
30	190	175	365	182.5
31	240	212.5	452.5	226.2
32	160	205	365	182.5
33	180	165	345	172.5
34	207.5	242.5	450	225
35	160	187.5	347.5	173.8
36	180	205	385	192.5

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-3. Pb (%)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	88.25	89.25	177.5	88.75
2	85.5	87.5	173	86.5
3	85	87.25	172.2	86.12
4	85.25	86	171.2	85.62
5	86.75	85.5	172.2	86.12
6	85.25	85.25	170.5	85.25
7	87	85.25	172.2	86.12
8	84	85.25	169.2	84.62
9	85	86.5	171.5	85.75
10	85.25	86.5	171.8	85.88
11	86	79.5	165.5	82.75
12	82.75	84.25	167	83.5
13	86.25	87	173.2	86.62
14	85.75	87.75	173.5	86.75
15	87	88.75	175.8	87.88
16	85.5	86	171.5	85.75
17	86	84	170	85
18	85.25	84.5	169.8	84.88
19	87.25	88.25	175.5	87.75
20	87.25	86.25	173.5	86.75
21	87.25	86.75	174	87
22	86.25	84.75	171	85.5
23	85.75	89.75	175.5	87.75
24	86.75	84.5	171.2	85.62
25	83.75	87.25	171	85.5
26	87.25	89.5	176.8	88.38
27	86	88	174	87
28	88.5	89	177.5	88.75
29	88.25	86.5	174.8	87.38
30	87.5	87.5	175	87.5
31	88.5	89	177.5	88.75
32	85.5	85	170.5	85.25
33	89.25	86.75	176	88
34	87.5	86.75	174.2	87.12
35	85.5	86.5	172	86
36	84.75	89.5	174.2	87.12

总平均 195.875(160~242.5), $s=21.40$, $RSD=10.93\%$,
 $F=1.62$.

总平均 86.4167(79.5~89.75), $s=1.75$, $RSD=2.03\%$,
 $F=1.80$.

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-3,Zn (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	477	500	977	488.5
2	497.5	560	1058	528.8
3	527.5	502.5	1030	515
4	495	497.5	992.5	496.2
5	500	512.5	1012	506.2
6	515	492.5	1008	503.8
7	510	467.5	977.5	488.8
8	517.5	490	1008	503.8
9	512.5	502.5	1015	507.5
10	482.5	515	997.5	498.8
11	510	485	995	497.5
12	465	530	995	497.5
13	497.5	555	1052	526.2
14	517.5	530	1048	523.8
15	482.5	530	1012	506.2
16	537.5	537.5	1075	537.5
17	542.5	532.5	1075	537.5
18	550	535	1085	542.5
19	542.5	547.5	1090	545
20	495	492.5	987.5	493.8
21	522.5	507.5	1030	515
22	497.5	537.5	1035	517.5
23	485	547.5	1032	516.2
24	462.5	507.5	970	485
25	480	517.5	997.5	498.8
26	477.5	530	1008	503.8
27	485	457.5	942.5	471.2
28	522.5	490	1012	506.2
29	487.5	550	1038	518.8
30	472.5	510	982.5	491.2
31	487.5	545	1032	516.2
32	490	467.5	957.5	478.8
33	472.5	495	967.5	483.8
34	502.5	510	1012	506.2
35	502.5	507.5	1010	505
36	522.5	537.5	1060	530

总平均 508.014(457.5~560),*s*=25.12,RSD=4.95%,
F=1.06.

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-4,Cd(μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	1540	1500	3040	1520
2	1520	1525	3045	1522
3	1535	1525	3060	1530
4	1490	1530	3020	1510
5	1505	1510	3015	1508
6	1535	1520	3055	1528
7	1535	1520	3055	1528
8	1520	1515	3035	1518
9	1525	1509	3034	1517
10	1515	1520	3035	1518
11	1545	1530	3075	1538
12	1525	1520	3045	1522
13	1515	1530	3045	1522
14	1525	1515	3040	1520
15	1505	1515	3020	1510
16	1505	1515	3020	1510
17	1520	1525	3045	1522
18	1525	1500	3025	1512
19	1535	1535	3070	1535
20	1530	1525	3055	1528
21	1515	1555	3070	1535
22	1520	1540	3060	1530
23	1545	1540	3085	1542
24	1540	1545	3085	1542
25	1555	1530	3085	1542
26	1520	1580	3100	1550
27	1520	1560	3080	1540
28	1520	1540	3060	1530
29	1535	1510	3045	1522
30	1525	1515	3040	1520
31	1530	1515	3045	1522
32	1515	1505	3020	1510
33	1525	1500	3025	1512
34	1540	1570	3110	1555
35	1525	1530	3055	1528
36	1500	1515	3015	1508

总平均 1525.19(1490~1580),*s*=16.27,RSD=1.07%,
F=1.29.

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-4,Co (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	475	450	925	462.5
2	467.5	477.5	945	472.5
3	457.5	462.5	920	460
4	475	477.5	952.5	476.2
5	460	482.5	942.5	471.2
6	465	455	920	460
7	467.5	436.5	904	452
8	467.5	475.5	943	471.5
9	457.5	472.5	930	465
10	467.5	450	917.5	458.8
11	467.5	457.5	925	462.5
12	467.5	460	927.5	463.8
13	472.5	462.5	935	467.5
14	442.5	482.5	925	462.5
15	480	480	960	480
16	460	445	905	452.5
17	472.5	470	942.5	471.2
18	442.5	467.5	910	455
19	480	502.5	982.5	491.2
20	457.5	485	942.5	471.2
21	465	450	915	457.5
22	460	445	905	452.5
23	477.5	475	952.5	476.2
24	467.5	470	937.5	468.8
25	482.5	475	957.5	478.8
26	480	442.5	922.5	461.2
27	470	460	930	465
28	467.5	470	937.5	468.8
29	475	480	955	477.5
30	472.5	472.5	945	472.5
31	482.5	485	967.5	483.8
32	470	455	925	462.5
33	490	482.5	972.5	486.2
34	490	455	945	472.5
35	485	455	940	470
36	477.5	460	937.5	468.8

总平均 468.049(436.5~502.5),*s*=13.07,RSD=2.79%,
F=1.11。

MPDPS <i>F</i> -检验表		GSM-4,Cu (μg/g)		
编号	χ1	χ2	总和	平均
1	977.5	947.5	1925	962.5
2	1000	1105	2105	1052
3	1080	1147	2227	1114
4	972.5	1100	2072	1036
5	875	982.5	1858	928.8
6	932.5	902.5	1835	917.5
7	1045	827.5	1872	936.2
8	902.5	832.5	1735	867.5
9	1012	947.5	1960	980
10	925	1000	1925	962.5
11	945	1100	2045	1022
12	1022	957.5	1980	990
13	1012	945	1958	978.8
14	965	1052	2018	1009
15	1000	1062	2062	1031
16	975	885	1860	930
17	1048	1055	2102	1051
18	835	955	1790	895
19	900	1025	1925	962.5
20	1010	1000	2010	1005
21	935	905	1840	920
22	997.5	902.5	1900	950
23	1012	1032	2045	1022
24	930	1052	1982	991.2
25	1015	750	1765	882.5
26	917.5	1040	1958	978.8
27	1005	830	1835	917.5
28	753	930	1683	841.5
29	935	957.5	1892	946.2
30	1025	950	1975	987.5
31	870	1005	1875	937.5
32	907.5	898	1806	902.8
33	888	1105	1993	996.5
34	922.5	932.5	1855	927.5
35	1062	863	1926	962.8
36	980	957.5	1938	968.8

总平均 965.715(750~1147),*s*=80.79,RSD=8.37%,
F=1.02。

MPDPS F-检验表		GSM-4, MnO (μg/g)		
编号	x1	x2	总和	平均
1	205	220	425	212.5
2	200	205	405	202.5
3	250	220	470	235
4	210	215	425	212.5
5	210	210	420	210
6	260	205	465	232.5
7	200	220	420	210
8	210	220	430	215
9	220	245	465	232.5
10	250	250	500	250
11	210	205	415	207.5
12	240	220	460	230
13	250	215	465	232.5
14	205	215	420	210
15	220	210	430	215
16	215	205	420	210
17	235	200	435	217.5
18	200	215	415	207.5
19	215	205	420	210
20	250	235	485	242.5
21	220	250	470	235
22	215	220	435	217.5
23	215	220	435	217.5
24	210	205	415	207.5
25	230	225	455	227.5
26	220	220	440	220
27	215	255	470	235
28	215	250	465	232.5
29	263	210	473	236.5
30	215	215	430	215
31	215	215	430	215
32	215	225	440	220
33	220	215	435	217.5
34	210	230	440	220
35	220	225	445	222.5
36	250	220	470	235

总平均 221.361(200~263), $s=16.01$, $RSD=7.23\%$,
 $F=1.16$.

MPDPS F-检验表		GSM-4, Pb (μg/g)		
编号	x1	x2	总和	平均
1	917.5	1138	2055	1028
2	987.5	820	1808	903.8
3	957.5	1135	2092	1046
4	1042	972.5	2015	1008
5	890	955	1845	922.5
6	990	865	1855	927.5
7	1008	1005	2012	1006
8	915	1028	1942	971.2
9	1078	892.5	1970	985
10	897.5	845	1742	871.2
11	967.5	835	1802	901.2
12	1002	870	1872	936.2
13	920	872.5	1792	896.2
14	1105	1020	2125	1062
15	1042	1155	2198	1099
16	912.5	1040	1952	976.2
17	1040	922.5	1962	981.2
18	1015	1112	2128	1064
19	877.5	1172	2050	1025
20	758	950	1708	854
21	950	835	1785	892.5
22	1150	1082	2232	1116
23	1020	1012	2032	1016
24	1105	1030	2135	1068
25	1000	895	1895	947.5
26	892.5	952.5	1845	922.5
27	1005	852.5	1858	928.8
28	1020	1012	2032	1016
29	1207	892.5	2100	1050
30	837.5	1095	1932	966.2
31	950	937.5	1888	943.8
32	1090	1090	2180	1090
33	935	957	1892	946
34	925	1120	2045	1022
35	1010	1100	2110	1055
36	835	1005	1840	920

总平均 982.354(758~1207), $s=98.32$, $RSD=10.01\%$,
 $F=1.03$.

MPDPS F-检验表		GSM-4,Zn (%)		
编号	χ_1	χ_2	总和	平均
1	62	60	122	61
2	60.25	60	120.2	60.12
3	61.75	61	122.8	61.38
4	60.25	60.5	120.8	60.38
5	60.25	61.5	121.8	60.88
6	61	61.25	122.2	61.12
7	60	59.5	119.5	59.75
8	58.75	59.75	118.5	59.25
9	61.25	60	121.2	60.62
10	57.75	60.25	118	59
11	60.25	58.5	118.8	59.38
12	59.5	61	120.5	60.25
13	61.5	59.25	120.8	60.38
14	58.25	60.5	118.8	59.38
15	59.75	61.5	121.2	60.62
16	60.75	58.25	119	59.5
17	60.25	57.5	117.8	58.88
18	59.75	60.25	120	60
19	60.75	60.25	121	60.5
20	59	60.5	119.5	59.75
21	59	59.5	118.5	59.25
22	59.75	58.75	118.5	59.25
23	61	60.25	121.2	60.62
24	60.5	58.5	119	59.5
25	60.5	58.5	119	59.5
26	60.25	61	121.2	60.62
27	61.5	60.5	122	61
28	61.5	60.5	122	61
29	58.5	59.25	117.8	58.88
30	59	60	119	59.5
31	61	61.5	122.5	61.25
32	58.75	60.25	119	59.5
33	60.5	59.5	120	60
34	59.5	61.5	121	60.5
35	60.5	60.5	121	60.5
36	61.5	60.5	122	61

总平均 60.1111(57.5~62), $s=1.03$, $RSD=1.71\%$,
 $F=1.08$.

MPDPS F-检验表		GSM-4,Fe (%)		
编号	χ_1	χ_2	总和	平均
1	2.15	2.12	4.27	2.135
2	2.12	2.16	4.28	2.14
3	2.16	2.11	4.27	2.135
4	2.13	2.17	4.3	2.15
5	2.14	2.19	4.33	2.165
6	2.19	2.12	4.31	2.155
7	2.09	2.09	4.18	2.09
8	2.12	2.11	4.23	2.115
9	2.14	2.14	4.28	2.14
10	2.14	2.15	4.29	2.145
11	2.11	2.1	4.21	2.105
12	2.11	2.13	4.24	2.12
13	2.12	2.05	4.17	2.085
14	2.11	2.11	4.22	2.11
15	2.1	2.12	4.22	2.11
16	2.11	2.11	4.22	2.11
17	2.14	2.06	4.2	2.1
18	2.12	2.11	4.23	2.115
19	2.14	2.11	4.25	2.125
20	2.09	2.11	4.2	2.1
21	2.08	2.16	4.24	2.12
22	2.1	2.15	4.25	2.125
23	2.07	2.15	4.22	2.11
24	2.07	2.09	4.16	2.08
25	2.07	2.13	4.2	2.1
26	2.08	2.18	4.26	2.13
27	2.16	2.14	4.3	2.15
28	2.11	2.14	4.25	2.125
29	2.17	2.08	4.25	2.125
30	2.14	2.13	4.27	2.135
31	2.16	2.09	4.25	2.125
32	2.11	2.08	4.19	2.095
33	2.12	2.13	4.25	2.125
34	2.11	2.15	4.26	2.13
35	2.1	2.11	4.21	2.105
36	2.06	2.12	4.18	2.09

总平均 2.12(2.05~2.19), $s=0.03$, $RSD=1.47\%$,
 $F=1.27$.

11 参考文献

1 袁玄晖,曾惠芳. 等离子体直读光谱法分析单矿物初探. 中国地质科学院院报. 1990,第 14 号:125.
2 Govindaraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 272 Geostandards. *Geostandards Newsletter*. 1989,13(Special Issue):1.

3 黄仕永,杨风华. 单斜辉岩角闪岩等八个矿物标准样品的研制. 岩矿测试. 1988,7(4):305.
4 国家计量局. JJG 1006-86. 一级标准物质(试行)国家计量技术规范. 北京:国家计量局,1986.
5 Abbey S. Topicson "Geostandards" at "Geoanalysis 78". *Geostandards Newsletter*. 1978,2(2):137.
6 Fsteger H F. Oxidation of Sulfide Minerals VI. Effect of

- Temperature and Relative Humidity on the Oxidation of Pyrrhotite. *Chem Geol.* 1982,35:281.
- 7 Faye G H, Steger H F. A Case Study of the Ambient Oxidation of Two Zinc-Lead(Sulphide) Reference Ores. *Talanta.* 1979, 26(4):309.
 - 8 李庆祥,谷云秋. 硫铁矿矿石标准物质研制中有关问题的探讨. 岩矿测试. 1992,11(3):256.
 - 9 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第1及第2分册). 第3版,北京:地质出版社,1991.
 - 10 Hillebrand W F, Lundell G E F, Bright H A, Hoffman J I. *Applied Inorganic Analysis*. 2nd Edition, 1955. 712.
 - 11 Uriano G A. The Role of Reference Materials and Reference Methods in Chemical Analysis. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1977, 6(4): 361.
 - 12 ISO GUIDE-30. 韩永志译 金秉慧校. 国际标准化指南 30. 北京:国家标准物质研究中心办公室, 1992.
 - 13 ISO GUIDE-35. 韩永志,王庚辰,赵敏译 金秉慧校. 国际标准化组织/标准物质委员会指南汇编译文集(一). 北京:地质矿产部标准化技术咨询服务中心, 1986.
 - 14 全国矿产储量委员会,全国地质矿产标准化技术委员会. 地质矿产实验测试质量管理暂行规定. 储发(1988)第168号. 北京:1988.
 - 15 地球化学标准参考样研究组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法(GSR 1~6,GSS 1~8,GSD 9~12). 北京:地质出版社,1987.
 - 16 Dybczynski R. Two New Polish Geological-Environmental RMs: Apatite Concentrate (CTA-AC-1) and Fine Fly Ash (CTA-FFA-1). *Geostandards Newsletter*. 1991, 15(2): 163.
 - 17 Lister B. The Preparation of Three Base-Metal Reference Materials: Lead Concentrate, IGS-42 Zinc Concentrate, IGS-43 and Copper Matte, IGS-44. *Geostandards Newsletter*. 1987, 11(1): 11.
 - 18 罗代洪. 多参数统计定值模式及其在标样定值中的应用. 岩矿测试. 1990,9(4),283.
 - 19 地球化学标准参考样研制组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法(GSD 1~8). 北京:地质出版社,1986.

(收稿日期:1994-12-20, 修回日期:1995-03-01)

The Preparation of Sulphide Mineral Reference Materials

Research Group of Sulphide Mineral Reference Materials

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

The preparation of four sulphide mineral reference materials—pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite was accomplished which was the first successful attempt in China. The reference material candidates were subjected to gravitational, magnetic and electromagnetic separations to obtain enough quantities of minerals with a purity of >95%. Pyrite and sphalerite were ground to 0.147 mm in a cylinder mill and chalcopyrite and galena to 0.097 mm in an agate ball mill. The *F*-test results showed that the degree of homogeneity is satisfactory for all samples. The prepared materials were packed in small bottles and stored in desiccator under argon atmosphere to make sure that the homogeneity and stability of the samples to meet the technical requirements of the CRMs. Four years of continuous monitoring of the total sulphur contents showed that the materials are stable under the above mentioned storage condition. The contents of the components of the materials were determined using various techniques by five accredited laboratories with different separation and preconcentration procedures. Arithmetic mean is used as certified value when the data of an element are normally distributed. But if the data are not normally distributed the value derived from a multi-parameter data processing model is used as the certified value. 56 certified values, 16 reference values and 6 information values were given. The above four RMs have been examined by an expert group called by the Research Center for CRMs in 1994 and were accepted as CRMs(GBW 07267, GBW 07268, GBW 07269 and GBW 07270 respectively) by the State Bureau of Technical Supervision in April 1995.

Key words: reference material, sulphide mineral, pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite