

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定钨矿石、钼矿石中的铼

李明 蔡玉曼 张培新

(江苏省地质调查研究院 南京 210018)

摘要 在修订国家标准《钨矿石、钼矿石化学分析方法第18部分:铼量测定》(GB/T 14352.18—2010)研究基础上,建立了用氧化镁烧结分解-水提取,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钨矿石、钼矿石中铼的方法。测定范围为0.05~300 $\mu\text{g/g}$,检出限为0.005 $\mu\text{g/g}$ 。根据规范要求开展了8个实验室协同参加的准确度实验,统计参数显示,大量测定结果的算术平均值与标准值之间有较好的一致性,测定方法对铼在限定水平的检测偏倚不显著,分析方法精密度满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

关键词 钨矿石;钼矿石;铼;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)06-0029-06

Determination of Re in Tungsten Ore and Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Ming, CAI Yuman, ZHANG Peixin

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract A method for the determination of Re in tungsten ore and molybdenum ore by digesting with MgO sintering-extracted by water, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established, which for revising the standard GB/T 14352.18—2010 The method for chemical analysis of tungsten ore and molybdenum ore. The determination ranges of Re was 0.05—300 $\mu\text{g/g}$, the detection limit was 0.005 $\mu\text{g/g}$. According to the specifications, eight laboratories participated accuracy tests. Statistical parameters show that there is a good consistency between the arithmetic average value of and the standard value. The measurement method has no significant bias on the detection of Re at the definitive range. The precision of analysis method meets the requirements of the standards for quality management of geological and mineral laboratory testing.

Keywords tungsten ore; molybdenum ore; Re; inductively coupled plasma mass spectrometry

收稿日期:2019-05-25 修回日期:2019-07-09

基金项目:国家重点研发计划“重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究”(2016YFF0201604);国家重点研发计划“长江三角洲重金属污染土壤成分分析标准物质研制”(2016YFF020110303)

作者简介:李明,男,工程师,主要从事岩矿分析研究。E-mail: airplayer@vip.qq.com

本文引用格式:李明,蔡玉曼,张培新. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钨矿石、钼矿石中的铼[J]. 中国无机分析化学,2019,9(6):29-34.

LI Ming, CAI Yuman, ZHANG Peixin. Determination of Re in Tungsten Ore and Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(6):29-34.

前言

铼(Re)是一种宝贵的高度分散金属元素,在地壳中含量极低,因其具有高熔点、高沸点、高密度、高强度、耐腐蚀等优良特性,在现代工业、航空航天、国防等领域具有广泛的应用前景^[1-2]。在自然界中尚未发现铼的独立矿物存在,而是分散存在于各种硫化矿物及超基性岩类矿物中,针对钨矿石、钼矿石中铼的测定对地质找矿具有十分重要的意义^[3-4]。目前,国内外制定的钨矿石、钼矿石中铼的测定相关标准仅为分光光度法,实际工作中已有很多实验室将电感耦合等离子体质谱法应用到铼的测定,但未将电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石中的铼方法标准化,与发展大型仪器和国际接轨的趋势相悖,因此拓展大型仪器在钨矿石、钼矿石化学分析中标准方法的应用势在必行^[5-8]。

本文在修订国家标准 GB/T 14352.18—2010 研究工作中,利用 ICP-MS 法在灵敏度以及分析效率上都优于其他方法,结合氧化镁烧结-水提取的前处理方法,所用试剂少、环保、易于推广掌握使用的优势,建立了 ICP-MS 法测定钨矿石、钼矿石中铼的分析方法^[9-10]。根据《测量方法与结果的准确度》(GB/T 6379—2004,以下简称“准确度国家标准”)的要求,建立的分析方法经 8 个实验室对 5 个不同质量水平的钨矿石、钼矿石标准物质进行准确度实验,通过对测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)进行系统评估,方法准确度满足要求^[11]。在方法准确度实验中,重点考虑了所选标准物质的匹配性及试验水平范围(包括接近检测低限和最高限量的质量水平的标准物质),以保证测量方法适用于预期用途的特定要求。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

X Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技有限公司),仪器的工作参数列于表 1。

1.2 主要试剂、样品和标准溶液

轻质氧化镁:市售。

去离子水:符合 GB/T 6682 规定的一级水。

选用武汉综合岩矿测试中心研发的钨矿石、钼矿石国家标准物质 GBW07238、GBW07239、GBW07240、GBW07369、GBW07373、GBW07143 和 GBW07144 为研究对象。

质谱最佳调谐液:2 μg/L 的 Li、Co、In、U 标准溶液。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定值
功率/W	1 200
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	13.0
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.70
雾化器压力/kPa	90
测量方式	跳峰
扫描次数/次	50
停留时间/ms	10
每个质量通道数	3
样品间隔冲洗时间/s	35
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	测定:30;冲洗:70

内标溶液[ρ(Rh)=10 μg/L]:测试时由微型三通在线加入。

铼标准储备溶液[ρ(Re)=100.0 mg/mL]:自行配制或者购置有证铼标准溶液作为标准储备溶液。

铼标准储备溶液[ρ(Re)=1.000 mg/mL]:准确称取 1.440 6 g 高纯铼酸铵(NH₄ReO₄),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。

铼标准溶液[ρ(Re)=10.0 μg/mL]:由铼标准储备溶液逐级稀释,最终配制成硝酸(2+98)介质。

铼标准工作溶液:采用逐级稀释法将铼标准储备溶液配制所需浓度,如表 2 所示。

表 2 校准溶液系列

Table 2 Calibration solution series / (μg·L⁻¹)

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Re	0	2	20	50	100	200	300

1.3 样品分解

根据钨矿石、钼矿石中铼的含量称取 0.1~0.5 g (精确至 0.000 1 g)试样于已铺有 2.00 g 氧化镁的瓷坩埚中,充分搅匀,表面再覆盖 1.00 g 的氧化镁,放入马弗炉中,炉门微开,从室温升至 650 ℃,保持 90 min。取出后趁热用 30 mL 左右的沸水浸取,于电热板上加热微沸 15 min,取下冷却后,溶液连同烧杯中的固体残渣一并转入 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,摇匀,静置澄清待测。

1.4 测定

将标准溶液与样品一起在 ICP-MS 上测定,用标准曲线外标法求得样品中铼的含量。

2 结果与讨论

2.1 同位素的选择

铼有两个同位素¹⁸⁵Re 和¹⁸⁷Re,丰度分别为

37.4%和 62.6%，这两个同位素均不存在同量异位素的干扰,实验证明两个同位素没有显著性差异,选择¹⁸⁵Re 同位素为测定对象。

2.2 样品前处理

样品采用过氧化钠全熔、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸分解以及氧化镁半熔方法比较,测试结果见表 3。三种样品前处理方法结果相当,证明氧化镁半熔的方法对样品中铈的分解提取是完全的。

表 3 不同分解方法测定结果

Table 3 The results of different pretreat methods			
/(μg·g ⁻¹)			
样品名称	碱熔(全熔)	酸溶(四酸)	氧化镁(半熔)
钼矿石	0.064	0.052	0.060
钨矿石	0.064	0.051	0.059

2.3 氧化镁的选择

本方法引入的试剂最大量的是氧化镁熔剂。对不同厂家和等级的氧化镁试剂进行了空白实验,结

表 5 方法的检出限

Table 5 Precision of the method(n=12)						/(μg·g ⁻¹)		
空白测定值						平均	标准偏差	检出限
0.000 598	0.000 763	0.000 241	0.000 497	0.000 525	0.000 398	0.000 496	0.000 170	0.005
0.000 454	0.000 360	0.000 750	0.000 516	0.000 248	0.000 607			

2.5 方法准确度

对钨矿石、钼矿石有证标准物质按照确定的方法进行准确度实验,计算相对标准偏差 RE,与《地质矿产试验室测试质量管理规范 第 3 部分:岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3—2006,下简称“规范”)中规定的允许误差相比,都在允许误差范围内。详见表 6。

表 6 方法准确度

Table 6 Test results of reference materials				
标准物质	测定值/ (μg·g ⁻¹)	标准值/ (μg·g ⁻¹)	RE/%	相对误差 允许限/%
钼矿石 GBW07238	0.361	0.35	3.09	±10.1
钨锡铋矿 GBW07369	0.365	0.35±0.03	4.20	±10.1
铈钼矿 GBW07373	10.75	10.9±0.7	-1.39	±4.64
钼矿石 GBW07143	0.295	0.31±0.04	-4.96	±10.34
钼精矿 GBW07144	23.88	23.3±2.0	2.46	±3.72
钼矿石 GBW(E)070024	0.317	0.33±0.12	-4.02	±10.22

2.6 方法加标回收实验

对于钨、钼矿石标准物质和未知样品进行了加标回收实验,以验证准确度,加标的量成倍数关系,

果如表 4 所示。从不同厂家生产的不同级别氧化镁熔剂分析来看,Re 的空白含量皆比较低,均能满足测定要求。

表 4 不同氧化镁熔剂中空白实验

Table 4 Blank test with different MgO			
/(μg·g ⁻¹)			
生产厂家	级别	Re 含量	
阿拉丁(进口)	优级纯	0.000 18	0.000 16
国药(国产)	分析纯	0.000 14	0.000 18
山浦(国产)	分析纯	0.002 8	0.003 0
西陇(国产)	分析纯	0.000 06	0.000 14

2.4 检出限

按方法进行测定 12 份空白,检出限通过测定结果的 3 倍标准偏差计算求得,铈的测定值见表 5,计算铈的检出限为 0.005 μg/g。按检出限的 10 倍计测定下限,根据曲线和检出限确定铈的测定范围为 0.05~300 μg/g。

由低到高,分别计算回收率。实验结果见表 7。从表 7 中可知,加标回收率都在 90%~107%,满足规范中规定回收率 90%~110%的要求。

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Recovery of sample addition			
样品	测定值/ (ng·g ⁻¹)	加标量/ (ng·g ⁻¹)	回收率/ %
钼矿石 GBW07143	271.7		
	555.8	300	94.7
	831	600	93.2
钼矿石 GBW(E)070024	298		
	614	300	105
	918	600	103
钼矿石 未知样品 1	2.125		
	112.2	120	91.7
	224.3	240	92.6
钨矿石 未知样品 2	3.784		
	78.41	80	93.3
	147.6	160	90.0
钨矿石 未知样品 3	11.59		
	95.08	80	104
	173.6	160	101
钼矿石 未知样品 4	29.69		
	140.5	120	92.3
	249.2	240	91.5

2.7 与其他测定方法结果比对

采用钨锡铋矿标准物质 GBW07369 和铈钼矿

标准物质 GBW07373 进行本法前处理测定 Re 量与其他前处理方法(其他方法是用于参加钨锡铋矿标准物质 GBW07369 和铋钼矿标准物质 GBW07373 定值的 ICP-MS 测定方法,其前处理方法流程为:准确称取 2.00 0 g 样品于 30 mL 瓷坩埚中,加 2 g 氧化镁混匀后再覆盖一层氧化镁。置于马沸炉中从低温升温至 680 ℃保温 2 h,取出冷却。转入 100 mL 烧杯中加入 50 mL 水和 8 滴过氧化氢,在电热板上加热至沸 5~10 min,取下冷却。过滤到 150 mL 锥形瓶中,以水洗烧杯和滤纸 6~8 次,加入 2 mL 酒石

酸(150 g/L),加入一块经过处理的约 0.2 g 聚氨酯泡沫塑料,置振荡器上振荡 1 h,取出泡沫塑料,用水冲洗,挤干。置于已准确装有 5 mL 硝酸(1 mol/L)的 10 mL 比色管中,用玻璃棒挤压泡塑至无气泡,并置于沸水浴中解脱 1 h,趁热取出泡塑,待溶液冷却至室温,摇匀,上电感耦合等离子体质谱仪测定。)测定 Re 量两种方法比较,分析结果见表 8。结果表明,两种方法 RE 值均小于±5%,两个方法之间 RSD 均小于±10%,没有明显差别,说明采用该法结果是可靠的。

表 8 不同方法 Re 测定结果比较
Table 8 Results with different method

样品	标准值/ (μg·g ⁻¹)	本法测定		ICP-MS 法测定		RSD/%
		测定值/(μg·g ⁻¹)	RE/%	测定值/(μg·g ⁻¹)	RE/%	
钨锡铋矿 GBW07369	0.35±0.03	0.365	4.20	0.340	-7.09	3.6
铋钼矿 GBW07373	10.9±0.7	10.77	-1.20	10.52	-2.35	1.2

2.8 实验室间实验方法的准确度实验

按照准确度国家标准的第二部分和第四部分要求^[11],优选了 7 家实验室连同本单位共 8 家实验室,依据提供的分析方法,对多个钨矿石、钼矿石标准物质有数值的元素铋进行准确度实验,分别进行 4 次独立测定。将检测数据汇总,应用柯克伦法和格拉布斯法进行检验其歧离值和异常值,如有异常值则进行剔除,歧离值参与计算,统计计算标准方法的重复性限和再现性限以及方法的偏倚。根据准确度数据计算统计,RE 结果均在允许误差范围内。计算重复性变异系数为重复性标准差 S_r 与标准值

的比值,再现性变异系数为再现性标准差 S_R 与标准值的比值 $\delta = S_R/S_r, A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$ 。

从表 9 的统计参数显示,测量方法偏倚 δ 的相对偏差(RE)均在允许的误差范围内,表明大量测试结果的算术平均值与标准值之间有较好的一致性。将测量方法偏倚的 95% 概率的置信区间 (δ-AS_R)、δ+AS_R)与 0 比较,置信区间基本包含 0,AS_R 为测量方法偏倚的 95% 置信区间。所采用的测定方法对该元素该水平的检测偏倚不显著。

表 9 实验室间准确度统计
Table 9 Statistical methods Accuracy between-laboratory

统计参数	GBW07238	GBW07369	GBW07373	GBW07143	GBW07144
参加实验室数(p)	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数(p)	8	8	8	8	8
总平均值(y)/(μg·g ⁻¹)	0.37	0.35	10.79	0.27	23.86
标准值(μ)/(μg·g ⁻¹)	(0.35)	0.35±0.03	10.9±0.7	0.31±0.04	23.3±2
重复性标准差(S _r)/(μg·g ⁻¹)	0.009 35	0.010 56	0.168 38	0.010 31	0.33085
重复性变异系数/%	2.906	2.755	2.578	2.874	3.182
重复性限(r)(2.8×S _r)/(μg·g ⁻¹)	0.026 46	0.029 86	0.476 24	0.029 15	0.935 79
再现性标准差(S _R)/(μg·g ⁻¹)	0.027 18	0.029 09	0.433 99	0.029 62	1.052 93
再现性变异系数/%	0.703	0.704	0.706	0.703	0.701
再现性限(R)(2.8×S _R)/(μg·g ⁻¹)	0.076 88	0.082 27	1.227 52	0.083 78	2.978 13
测量方法偏倚(δ)/(μg·g ⁻¹)	0.021	0.002	-0.111	-0.037	0.564
δ-AS _R /(μg·g ⁻¹)	0.002	-0.019	-0.417	-0.058	-0.174
δ+AS _R /(μg·g ⁻¹)	0.04	0.022	0.195	-0.016	1.303
相对误差(RE)/%	9.57	4.36	2.6	-4.77	1.14

2.9 方法精密度实验

实验室内采用标准物质和未知样品进行 4 份测

定,计算精密度相对标准偏差(RSD),实验表明 RSD 皆小于 10%,在规定的范围内,详见表 10。

表 10 实验室内精密度统计

Table 10 Statistical methods precision within-laboratory

样品	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				测定平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
铈钼矿 GBW07373	10.67	10.88	10.55	10.91	10.75	1.6	10.9±0.7
钼精矿 GBW07144	23.91	24.01	23.38	24.21	23.88	1.5	23.3±2.0
钼矿石	62.69	62.89	63.18	64.36	63.28	1.2	
未知样品 1	166.3	167.5	164.3	162.8	165.2	1.3	
钼矿石	20.71	20.25	20.48	20.52	20.49	0.61	
未知样品 2	0.045	0.044	0.046	0.046	0.045	2.42	
钼矿石	0.008 3	0.008 2	0.009 2	0.008 5	0.008 6	5.22	
未知样品 3	422	422	420	423	422	0.32	
钼精矿							
未知样品 4							
钼矿石							
未知样品 5							
钼精矿							
未知样品 6							

精密度数据统计依据标准方法中相关内容进行柯克伦检验和格拉布斯检验^[11]。5 个水平样品本次精密度协作实验数全部通过格拉布斯检验

(Grubbs)和柯克伦(Cochron)检验(见表 11、12),没有任何数据剔除。

表 11 Grubbs 检验计算结果

Table 11 Results of Grubbs test

协作样品编号	GBW07238	GBW07369	GBW07373	GBW07143	GBW07144
Gp:	1.783	1.302	1.476	1.306	1.688
G1:	1.590	1.324	1.790	1.350	1.877
1%临界值	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274
5%临界值	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126

表 12 Cochron 检验计算结果

Table 12 Results of Cochron test

协作样品编号	GBW07238	GBW07369	GBW07373	GBW07143	GBW07144
C	0.381	0.336	0.206	0.392	0.232
1%临界值	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
5%临界值	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

计算方法各元素重复性限(两次重复检测之差的控制区间)与测定平均值的相对偏差,并与规范中岩石矿物样品化学成分重复分析相对偏差允许限进行比较。数据统计计算重复性 r 和重复性标准差 S_r ,再现性 R 和再现性标准差 S_R ,相对误差允许限

$Y_c[Y_c = C \times (14.37\omega^{-0.1263} - 7.659)]$, C —某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数,钨矿石、钼矿石中铈 $C=0.67$ 。结果表明(表 13),各元素测定重复性限的相对偏差均低于允许限,分析方法精密度满足规范^[12]的要求。

表 13 精密度协作实验数据表

Table 13 Statistical methods precision between-laboratory

样品	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	S_r	S_R	r	R	相对误差 允许限 $Y_c/\%$	实测极大 误差 $r/\%$	回归方程 计算误差 $r/\%$
GBW07238	0.37	0.009 35	0.027 18	0.026 46	0.076 88	44.48	13.59	8.09
GBW07369	0.35	0.010 56	0.029 09	0.029 86	0.082 27	44.85	14.12	8.36
GBW07373	10.8	0.168 38	0.433 99	0.476 24	1.227 52	26.39	7.49	3.6
GBW07143	0.28	0.010 31	0.029 62	0.029 15	0.083 78	46.35	20.78	9.58
GBW07144	23.8	0.330 85	1.052 93	0.935 79	2.978 13	23.16	8.63	3.51

3 结论

根据以上的一系列验证实验结果表明,ICP-MS法测定铼线性范围宽,工作曲线线性相关系数好,方法准确度、精密度数据以及加标回收等都符合要求,误差在规定范围内。

参考文献

- [1]王海勇,何亮. 浅谈铼的富集规律和综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(11): 70-72.
WANG Haiyong, HE Liang. Talking about the enrichment law and comprehensive utilization of rhenium[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(11): 70-72.
- [2]罗善霞,焦圣兵. 地质样品中铼的分离和测定方法研究进展[J]. 冶金分析, 2013, 33(2): 22-27.
LUO Shanxia, JIAO Shengbing. Research progress on separation and determination method of rhenium in geological samples [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2): 22-27.
- [3]博文. 稀有金属铼[J]. 现代物理知识, 2017, 29(4): 50,74.
BO Wen. Rare metal rhenium[J]. Modern Physics, 2017, 29(4): 50,74.
- [4]任志海,夏照明,李树强. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定钼矿石中的铼[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 27-29.
REN Zhihai, XIA Zhaoming, LI Shuqiang. Determination of rhenium in molybdenum ores by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 27-29.
- [5]王毅梦,樊雪梅,牟小卫. 分光光度法测定钼精矿焙烧样中铼[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(2): 157-160.
WANG Yimeng, FAN Xuemei, MOU Xiaowei. Spectrophotometric determination of rhenium in roasted sample of molybdenum concentrate[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis), 2018, 54(2): 157-160.
- [6]全国国土资源标准化技术委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 18 部分: 铼量测定: GB/T 14352. 18—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
National Technical Committee for Land and Resources Standardization. Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores-Part 18: Determination of rhenium content: GB/T 14352. 18—2010[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2010.
- [7]申玉民,边朋沙,李晓敬,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量铼[J]. 冶金分析, 2018, 38(12): 7-12.
SHEN Yumin, BIAN Pengsha, LI Xiaojing, et al. Determination of trace rhenium in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(12): 7-12.
- [8]张艳,郝辉,雒虹. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定矿石中的铼——三种前处理方法比较[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1): 34-37.
ZHANG Yan, HAO Hui, LUO Hong. Comparison of three sample pretreatment methods in determination of rhenium in ores by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 34-37.
- [9]郭冬发,李金英,李伯平,等. 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2005~2016 年)[J]. 质谱学报, 2017, 38(5): 599-610.
GUO Dongfa, LI Jinying, LI Boping, et al. Major advances in inductively coupled plasma mass spectrometry (2005—2016)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(5): 599-610.
- [10]王妍力,罗明标,柯麟,等. 氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱法测定砂岩型铀矿中的痕量铼[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 373-377.
WANG Yanli, LUO Mingbiao, KE Lin. Determination of trace rhenium in sandstone-type uranium deposits by inductively coupled plasma-mass[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 373-377.
- [11]全国统计方法与应用标准化技术委员会. 测量方法与结果的准确度: GB/T 6379. 4-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
National Technical Committee for Standardization of Statistical Methods and Applications. Accuracy of measurement methods and results: GB/T 6379—2004[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2014.
- [12]全国国土资源标准化技术委员会. 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分: 岩石矿物样品化学成分分: DZ/T 0130. 3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Technical Committee for Testing and Separating Geological and Mineral Resources of National Technical Committee for Land and Resources Standardization. Standard for quality management of geological and mineral laboratory testing-part 3: chemical constituents of rock and mineral samples: DZ/T 0130. 3—2006[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2006.