

中国地质标准物质制备技术与方法研究进展

王毅民, 王晓红, 高玉淑, 张学华, 樊兴涛

WANG Yi-min, WANG Xiao-hong, GAO Yu-shu, ZHANG Xue-hua, FAN Xing-tao

国家地质实验测试中心, 北京 100037

National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

摘要:评介了中国地质标准物质研制中技术方法方面的研究进展, 包括样品加工技术, 粒度检测与表征方法, 均匀性检验与评价, 最小取样量的确定, 稳定性检验及其结果表述, 定值方式, 分析方法、数据处理及定值条件, 不确定度评价与量值溯源保证等。对照国家相关的技术规范、国际标准化组织(ISO)的相关指南和国际地质分析者协会(IAG)关于地质标准物质研制的协议, 讨论了目前中国地质标准物质制备技术的现状及未来的发展。

关键词:地质标准物质; 样品加工; 粒度检测与表征; 均匀性及稳定性检验; 不确定度评价; 量值溯源

中图分类号: P599

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2010)07-1090-15

Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, Zhang X H, Fan X T. Advances in preparing techniques for geochemical reference materials in China. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(7):1090-1104

Abstract: In this paper, we have reviewed the advances in techniques and methods for the preparation of geochemical reference materials in China, which include sample processing, particle size determination and characterization, homogeneity test and evaluation, determination of minimum sample mass, stability test and its results expression, certification style, analytical methods, data processing and certification requirements, uncertainty evaluation and traceability, and so on. In addition, we discuss the present situation and future development for the preparation of geochemical reference materials in China according to the Chinese national technical specifications, the guides of International Organization for Standardization (ISO) and the protocol of the International Geological Association (IAG).

Key-words: geological reference material; sample precessing; particle size determination and characterization; homogeneity and stability testing; uncertainty evaluation; traceability

地质标准物质作为地质材料成分分析的计量标准, 在分析质量监控、仪器校准、方法评价和仲裁分析中发挥着越来越重要的作用; 研制与应用地质标准物质是提高地球化学数据质量, 推动地质分析技术与方法发展必不可少的重要工作。实践已表明, 业已形成的数量达 400 多个、种类也比较齐全的地质标准物质体系, 已成为近 30 年来应用最广、影响最大、持续时间最长的重要地质分析成果^[1]。中国地质标准物质研制与应用成果已有从不同角度评述的多

篇论文^[2-10]。本文将评介地质标准物质制备技术与方法方面的研究状况及进展。

在地质分析领域, 标准物质研制是技术性、综合性都很强的研究工作, 几乎涵盖了地质分析技术的各个方面, 其中有些技术只针对标准物质研制, 日常的分析则不用或较少使用(像样品粒度检测、均匀性和稳定性检测与评价等), 因此并不为广大分析者所关注。然而, 对于标准物质制备却是十分重要的, 是保证地质标准物质研制质量和水平所必需的。

收稿日期: 2009-11-30; 修订日期: 2010-03-22

基金项目: 科技部基础性框架工作专项基金项目(编号: 2001DEB20054、2006FY220500)资助

作者简介: 王毅民(1941-), 男, 研究员, 从事地质分析技术研究。E-mail: wym7852@yahoo.com.cn

通讯作者: 王晓红(1969-), 女, 研究员, 从事地质分析技术研究。E-mail: wxh0408@sina.com

近 20 年来,以 X 射线荧光分析(XRF)、电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为主的高精度、高灵敏度多元素现代分析技术的发展,大大提高了地质标准物质的定值水平,特别是痕量元素的定值水平。与此相比,样品加工、粒度检测、均匀性检验及评价、定值方式等方面的进展与变化还未像分析方法那样广为人知。本文在全面介绍地质标准物质研制技术与方法进展时,将特别关注样品的超细加工、粒度测量与表征、样品高精度均匀性检验及其结果的定量表达、超细标准物质的均匀性检验等方面的研究进展。

1 样品加工技术

样品加工是制备标准物质的第一个重要步骤,是整个研制工作的基础,标准物质最基本的样品特性(粒度和均匀性等)主要是由样品加工决定的。

中国首批地质标准物质研制对样品的加工方法进行了较多研究^{①[11-14]},经研究确定的地质标准物质粉碎加工的球磨方法、样品粒度控制为-200 目(74 μm)和筛分法进行粒度检测等技术方法和模式已成为中国地质标准物质制备加工的技术基础。陕西地质实验室采用雷蒙磨加工贵金属标准物质取得了良好的效果,受到关注^[15-16]。地质标准物质大多采用球磨加工,加工后的粒度一般要求达到-200 目(74 μm)水平(大于 95%)。这一粒度的地质标准物质给出的保证样品足够均匀的最小取样量绝大多数为 100mg。与此相对应,地质分析样品一般也大体(大都不进行粒度检测!)加工到这一粒度水平,最小取样量也理应为 100mg。这就逐步形成了当今以-200 目样品为基础的地质分析技术方法体系。然而,随着现代分析技术的不断发展,这一粒度基础却一再受到新技术发展和环境需求方面的冲击。

首先是这一粒度与地质材料主、次组分分析最强有力的 XRF 技术不相适应。由于-200 目样品的粒度效应,直接粉末压片制样用 XRF 进行主、次组分测定很难获得满意的结果,而不得不采用需高温熔融的硼酸盐熔片制样。这不仅造成时间、材料的浪费和灵敏度的降低、易挥发元素的损失,更重要的是使 XRF 技术失去了真正“环境友好”这一最重要的优势^[17-18]。

紧接着是这一粒度样品 100mg 的最小取样量

与高灵敏度、小取样量(5~20mg,甚至更少)的 ICP-MS 这一痕量元素分析的最强有力的技术不适应^[19-20]。

-200 目样品与当今地质分析主导分析技术(XRF、ICP-AES 和 ICP-MS)的不适应,最直接地导致了超细地质标准物质的产生,引入了现代的超细样品加工技术——气流磨:湖北地质实验研究所研制碳酸盐标准物质系列时,采用流化床气流磨制备了一个约 700 目粒度、最小取样量 25mg 的碳酸盐标准物质 SRM30;国家地质实验测试中心采用扁平式气流磨制备了 6 个约 800 目、最小取样量 5mg 的海洋沉积物标准物质 MSCS-1~5 和 MSAn;美国国家标准与技术研究院(NIST)采用气流磨制备了一个约 1000 目、最小取样量 0.7mg 的海洋沉积物标准物质 SRM2703;中国地质科学院物化探研究所与国家地质实验测试中心合作采用流化床气流磨制备了 2 个约 2000 目、最小取样量 2mg(对铂族元素为 1g)的海山富钴结壳铂族元素标准物质 MCPt-1 和 MCPt-2^[21-23]。MSAn 是我们为国际地质分析者协会(International Association of Geo-analysis, IAG)的国际地球化学分析实验室的熟练度检验(Geo-PT)提供的实验样品(该活动有包括 3 个中国实验室在内的 83 个国际地球化学实验室参加)。

进入 21 世纪以来,迅速产生的这些超细地质分析标准物质,特别是 NIST(国际标准物质研究的领头羊和风向标)研制的小取样量标准物质 SRM2703 的公布表明,超细标准物质已成为地质标准物质的重要发展方向。

气流磨技术成为当今超细标准物质加工的关键技术,它的引入是地质标准物质样品加工技术的一个重要发展^[24-25]。尽管用该技术加工地质分析样品还要作很多改进,还要有更多的地质分析工作者的参与,还有许多研究工作要做,但它毕竟已将地质标准物质和地质分析研究引入到超细样品领域,为我们提供了可供研究的超细样品和计量标准。

制备 MSCS-1~5 和 MSAn 的成果首先在“Geoanalysis 2003”(2003,芬兰)国际会议上发表,引起国外同行的关注,并在 2004 年的《Geostandards and Geoanalytical Research》上全文刊登^[21,26],2006 年在《自然科学进展》上发表时被审稿人称为“创新性研究”。这实际上是对上述该类工作的总评价。

2 粒度检测与表征方法

目前地质标准物质绝大多数为小于 $74\mu\text{m}$ (-200 目) 的粉体材料, 而粒度是粉体材料的一个重要的物理特性指标, 是决定样品均匀性最基础的条件, 也是确定取样量、样品消解方法、取样误差和总不确定度评价的重要依据。但是, 中国地质标准物质研制中对样品粒度的检验基本上都还是采用传统的筛分法。该法虽简单, 但精度差、操作不便, 特别是检测结果的表达过于简单粗略, 已难以满足现代地质分析对标准物质粒度信息的需求。

随着粉体颗粒材料, 特别是超细粉体材料在医药、化工、冶金、矿物加工、电子、机械、轻工、建筑等现代大工业生产和环保、国防、高科技领域中的广泛应用, 粉体材料的测试技术也得到迅速发展, 成为现代测量学中的一个重要分支。由于超细颗粒材料的许多重要特性是由颗粒的平均粒度、粒度分布等参数所决定的, 因此颗粒测试技术与方法成为颗粒研究的一个重要方面, 而超细颗粒测试技术与方法则被认为是当今粉体颗粒研究领域的热点^[27-31]。

尽管以激光粒度仪为代表的现代粒度分析方法早已在各工业与科技领域(包括地学)广泛应用, 然而在地质标准物质研制中却一直沿用传统的筛分法。20 世纪 90 年代后期, 笔者研制富钴结壳和陆架沉积物标准物质时初次尝试采用了激光粒度仪检测其粒度分布。虽然由于缺乏经验, 初次使用得到的结果并不够理想, 但也由此显示了其优越性和在标准物质粒度检测方面的良好前景^[32-33]。21 世纪初, 在探索研制超细海洋沉积物标准物质 MSCS-1~5 时, 采用激光粒度仪对样品超细加工前后的粒度分布特征进行了对比研究, 以直观的粒度分布图和简洁的特征粒度表征了样品的颗粒分布特性, 获得了前所未有的良好结果^[21, 24]。

与以筛分法检测和以过筛率来表达检测结果的传统方法相比, 现代的粒度分析方法方便、快速、精度高, 更重要的是可提供更丰富的样品粒度分布特征信息, 大大提升了粉体地质标准物质粒度特性的测量和表征水平。

其后又用激光粒度仪分析了具有 2000 目粒度的超细富钴结壳铂族元素标准物质 MCPt-1 和 MCPt-2 的粒度分布特征, 这是迄今已知的粒度最小的地质标准物质^[23]。

“十一五”期间, 在《超细地质样品在现代分析技术中的应用》课题研究中, 将一些原 -200 目粒度的标准物质进行超细加工, 并用激光粒度仪分析研究了其加工后的粒度分布^[34]。在对此超细样品加工研究的过程中, 简便、快速而又能提供多种信息的现代粒度分析方法——激光粒度分析仪发挥了十分重要的作用^②。

在前述工作的基础上, 使用激光粒度仪重新(此前用筛分法)检测分析了 30 多个国内外已有的典型地质标准物质的粒度, 获得、展现了这些标准物质前所未知的粒度分布信息, 为这些标准物质的合理使用和取样不确定度评价提供了有益的资料。也可能对地质标准物质的粉碎加工技术研究提供有益的启示^[35-36]。

上述研究所获得的粒度分布图和特征粒度数据的典型实例见图 1 和表 1。

由超细加工前后的粒度分布图(图 1)可以清晰地看出, 经超细加工后的粒度分布范围明显变窄, 而且主要是大粒度部分的消减。这很可能是减小取样量、缩小取样不确定度范围的样品基础。

采用激光粒度仪检测和表征地质标准物质粒度特征的工作成果和超细样品加工成果一样, 也是首次在“Geoanalysis 2003”国际会议上交流并在《Geosdandars and Geoanalytical Research》上刊登。其后的总结性工作成果在国内发表时, 《岩矿测试》的稿评认为是“在地质标准物质研究领域属开创性的工作”。

随着现代分析科学技术的进步和对分析数据质量要求的提高, 误差分析和不确定度评定已是当今分析过程必不可少的步骤, 也是国际标准化组织(ISO)导则 34 提出的要求^[37]。来自于分析样品和标准样品自身的误差在整个分析不确定度中的比重越来越引起分析者的注意, 丰富的粒度分布信息无疑非常重要, 是分析结果的量值溯源和不确定度评价所不可缺少的。样品粒度测量与表征方法的研究、应用是现代地质分析技术发展的重要方面, 而目前的研究工作还很肤浅。

3 均匀性检验与评价

1992 年的 ISO 导则 30 对此前的标准物质(RM)的定义作了一个重要修改, 那就是加了“足够均匀(sufficiently homogeneous)”的限定^[38]。将样品

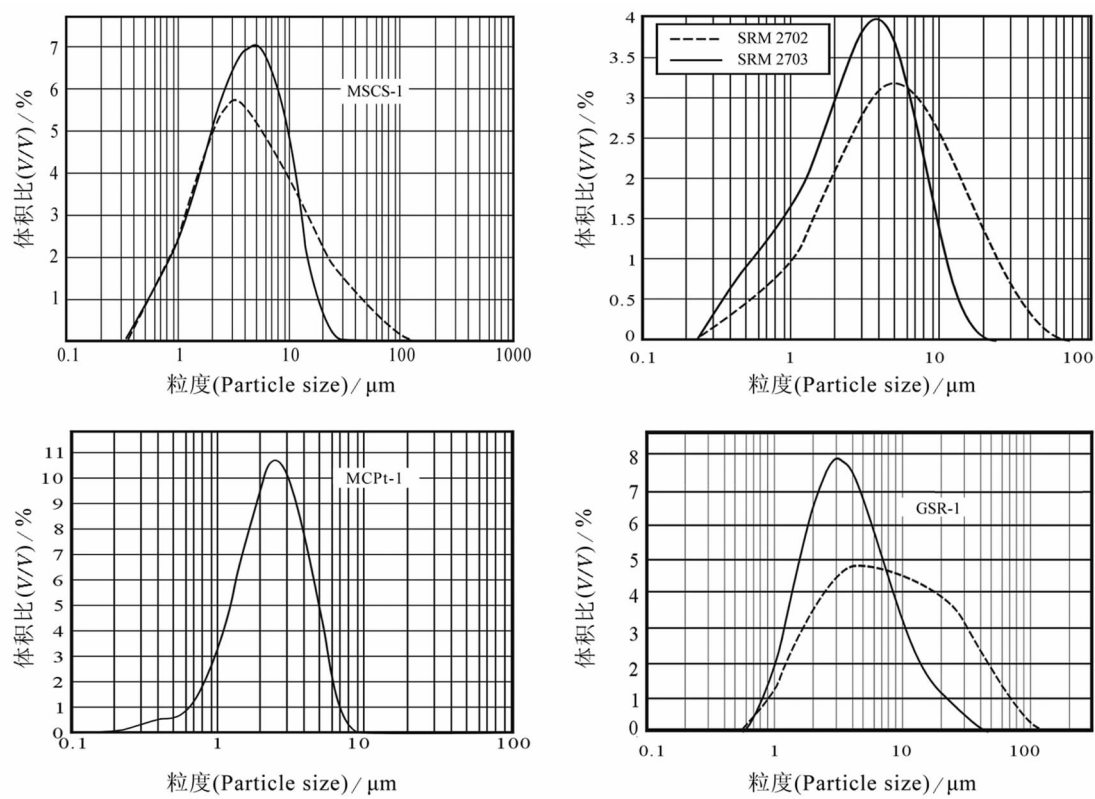


图 1 样品超细加工前(虚线)和加工后的粒度分布对比

Fig. 1 Particle size distribution of some samples before(broken line) and after ultra-fine processing

表 1 超细加工前后的特征粒度和比表面

Table 1 Characteristic particles sizes and specific surface area of reference materials before and after ultra-fine processing

样品号	样品加工前后	材料	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{99}/\mu\text{m}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MSCS-1	超细加工前	海洋沉积物	1.8	9.3	38	74	1.3
	超细加工后	海洋沉积物	1.2	3.9	10	18	2.3
NIST	超细加工前	海洋沉积物	1.19	4.11	14.3		
	超细加工后	海洋沉积物	0.89	2.87	7.25		
MCPt-1	超细加工后	富钴结壳	0.7	1.8	4.1	6.3	4.4
GSR-1	超细加工前	花岗岩	1.8	7.3	34	74	1.4
	超细加工后	花岗岩	1.5	3.7	11	27	2.0

的均匀性写到定义里，放在与特性量值确定同样的重要位置;中国的规范(JJG 1006-94)共 34 条,其中关于均匀性的条款就有 8 条，比定值的条款还多 6 条^[39];中国发表的有关标准物质研制的文献,除公布研制结果的文献外，讨论均匀性检验的文献是最多的,足见其在标准物质研制中的重要性。随着现代分析技术精度、准确度的提高和取样量的减少,对标准物质均匀性的要求越来越高。因此标准物质的均匀性检验不仅是标准物质研制过程中必不可少的步骤,更是一项重要的研究内容。

标准物质的均匀性检验是标准物质研制中技术性较强、研究内容较多和最值得研制者研究的一个环节。其中最重要的是:检测方法的选择与研究、检测结果的表达与评价和最小取样量的确定 3 个方面。这也是本文评介的主要内容之一。

3.1 检测方法研究

中国地质标准物质的均匀性检验最初是用化学方法或以化学法为主,XRF 方法仅用于验证^[11-12](那时国内用 XRF 技术测定主元素的方法还不成熟);20 世纪 80 年代中、后期,由于 XRF 技术的发展和在国内的广泛应用,才逐步成为地质标准物质均匀性检验的主要方法^[14,40-42]。由表 2 可见其演变。

目前国内地质标准物质的均匀性检验基本上都采用 XRF 方法或以该方法为主(除贵金属等特殊样品外),有较多文献讨论了这一技术的应用^[43-50]。

XRF 用于地质标准物质均匀性检验的主要优势在于:①测定主、次元素的精度最高;②样品直接压片制样,步骤简单,制样误差小;③一次制样可多元素测定;④样品可长期保存,便于复查;⑤整个测定过程步骤简单,误差较容易统计计算^[51]。

然而,这一方法的缺点也是很明显的:①对痕量元素的测定精度差,因而不适宜痕量元素的均匀性检验。②取样量较大,而且随原子序数的增大迅速增加。

3.2 结果的表达及评价

按中国的规范,均匀性检验要作出 3 项检测:测

量方法变差、单元内变差和单元间变差;再作出 2 项判别:单元内变差与方法变差、单元内变差与单元间变差是否有统计学上的显著性差异;最后对样品的均匀性作出评价,即待测特性量值的不均匀性误差、方法误差与预期不确定度相比:①可忽略不计(样品均匀);②太大,不可接受(不均匀);③相当,不可忽略,计入总不确定度中。

而从实际应用上看,大多数只作了 2 项检测:单元内变差和单元间变差,一项判别:单元内变差与单元间变差是否有显著性差异(F -和 t -检验),或辅以(总)相对标准偏差(RSD),即作出“均匀”或“不均匀”的定性评价。这样就常会出现 2 种相反的情况:一是 F -值虽在临界值内,但 RSD 较大,而实际上样品并不均匀(这是检测方法精度较差造成的,方法精度越差越容易通过 F -检验!);二是 F -值虽超出临界值,但 RSD 很小,而实际上样品是均匀的(越高精度的方法越容易检测到其差异,越不容易通过检验!)。因此,就提出了辅以相对标准偏差或绝对误差的补救办法。其关键是没有从测定的总误差中分出方法误差和样品不均匀误差。

如何测定和统计计算出方法误差和样品不均匀误差是实现上述 3 项检测、2 项判别和作出最终评价的关键,也是均匀性检验研究最重要的课题之一。在首批化探标准物质 GSD-1~8 的均匀性检验时,就将所抽取子样中的一个样品进一步研磨后分出 10 个子样测定作为分析变差^[14]。储亮齐^[52]、蔡树型^[44]

表 2 地质标准物质均匀性检验方法的变化
Table 2 Changes of homogeneity testing methods for geochemical reference materials preparation

标准物质	检测方法	检测元素	研制单位	检测单位	参考文献
DZΣ-1,2	化学法为主	Si、Fe、Ni、Os、Ru	XIGMR	XIGMR	[11][12]
	XRF 验证	Fe、Ni		NRCG	
	AAS	Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb		IGGE	
GSD-1~8	NAA	Zr、Hf、Nb、Ce、Rb	IGGE	IGGE	[14]
	ICP-AES	Si、Al、Mg、Ti		BRIUG	
GSR-1~6,GSS-1~8	ASS	Cu、Zn、Pb	IGGE	IGGE	[40]
GSD-9~12	XRF	Fe、Rb、Sr、Y、Zr、Nd		TGA	
GSMS-1,GSPN-1	XRF	Si、Al、Ca、Ti、Fe、Sr、Zr、Ce	IMG	NRCG	[41]
GSD-9~12	XRF	Fe、Rb、Sr、Y、Zr、Nd	NRCG	NRCG	[42]

注:XIGMR—西安地质矿产研究所;IGGE—地球物理与地球化学勘查研究所;IMG—海洋地质研究所;NRCG—国家地质实验测试中心;TGA—天津地质研究院;BRIUG—核工业北京地质研究院

表 3 地质标准物质均匀性判别模式和结果表达的变化

Table 3 Changes of discrimination mode and result expression of homogeneity testing for geochemical reference materials

标准物质	评 判模式	价 辅 助 方 法	方 表 达 方 法	均匀性检测单位	参考文献
DZΣ-1,2	<i>F</i> -检验	RSD 和绝对误差	定性说明, 总 RSD	XIGMR,NRCG	[11]
GSD-1~8	多层套合的 <i>F</i> -和 <i>t</i> -检验	RSD:0.85~2.2(主) RSD:1~15(痕)	定性说明, 总 RSD 和分析变差 (进一步研磨一样, 分 <i>n</i> 份测量获得)	IGGE	[14]
GSR-1~6		RSD			
GSS-1~8	多层套合的 <i>F</i> -和 <i>t</i> -检验	一般小于 2%	定性说明, 总 RSD	IGGE	[40]
GSD-9~12					
GSD-9~12	多层套合的 <i>F</i> -和 <i>t</i> -检验	RSD	定性说明, 计算了样品的不均匀度 (RSD)	NRCG	[42]
GSMS-1					
GSPN-1	<i>F</i> -检验	RSD 和相对极差	定性说明, 总 RSD	NRCG	③
GSMS-2,3					
GSPN-2,3	<i>F</i> -和 <i>t</i> -检验	RSD	定量表达, 分别给出总、测定和样品 RSD	NRCG	[51][55]

都指出了在均匀性检验时计算给出不均匀度数值的必要性,王逸骏^[53]通过方差分析的数学模型,利用变差平方和的加和性分解出不均匀性方差,计算不均匀度,曹宏燕等^[54]提出了测试方法精密度参数进行均匀性检验的统计方法和单元内单次测定的实验方案,来弥补常用方差分析等统计方法的不足。颜茂弘等^[43]在 *F*-检验或 *t*-检验遇到实验值大于临界值时采用了计算不均匀度的办法来辅助进行样品是否均匀的判断,计算了“不均匀度”的数值。参考文献[51]从实验设计和统计计算上突破了这一难点:测定和统计计算了测定方法的 RSD,从而由检测的总 RSD 计算出了以 RSD 表示的样品不均匀度误差。实现了检测结果的定量表达。

按 ISO 导则 35 关于均匀性的概念,对于本质上就不均匀的地质材料,均匀性评价应包括 3 个参数:物质本身的均匀度(以 RSD 表示)、检测方法的参数(以 RSD 表示)和检测时的取样量。实验设计上还要求检验单元内与方法之间、单元内与单元间 2 个方面的显著性差异^[56]。这显然是要求以定量的表达与评价为基础。早在 20 世纪 70 年代中期,Guizzi^[57]、Colombo^[58]等就提出用“不均匀度”(degree of inhomogeneity)来定量表达和评价粉末标准物质的均匀性(以相对标准偏差 RSD 来表示),而不采用复杂的统计学手段。Berkovits^[59]第一次直接给出了各组分

的最大不均匀误差,尽管这些数据来自模拟计算,但也用实验数据进行了部分检验。这些由理论计算样品不均匀度和利用粒度、矿物组成数据模拟计算样品中各元素最大不均匀误差的做法也是值得借鉴的。均匀性的定量表达着重于测量方法不确定度和样品不确定度的计算,而不仅仅依赖于统计检验模式。

研究表明,就-200 目样品和当今的分析方法精度、定值不确定度而言,对主、次组分,很少、很难达到样品的不均匀不确定度可以忽略不计的程度,当然样品不均匀误差很大,不可接受的情况也很少(除贵金属样品或严重污染),大多数情况要将样品不均匀的不确定度作为扩展不确定度的组成部分;对于痕量元素,由于方法精度迅速下降至 $x\%\sim xx\%$ 水平(检出限附近的精度为 50%),在此情况下,检验是很容易通过的(除非因严重的外来污染,造成了 $x\%\sim xx\%$ 水平的不均匀度!)。因此,除专门需要外,均匀性检验大多选择有代表性的和不易均匀的主、次元素。茅祖兴等^[46-47]专门研究了痕量元素的均匀性检验问题,认为要检验岩石中 Cu 这样的痕量元素的均匀性,其含量至少要在 90 $\mu\text{g/g}$ 以上。对于那些灵敏度更低、原子序数更大的痕量元素则需 $xxx\mu\text{g/g}$ 级的含量,而且其取样量将要迅速上升至 g 级。这对于均匀性检验的精度和取样量要求来说

都是难以接受的。

地质标准物质定值组分多,均匀性检验应检测多少元素、应选哪些元素最近也成了人们争论的问题,特别涉及到 100μg/g 以下痕量元素的均匀性检验。最近笔者专门评介中国地质标准物质均匀性检验方法的文章比较集中地讨论了这一问题^[60]。

3.3 最小取样量的确定

保证样品足够均匀的最小取样量是标准物质的一个重要特性指标,是标准物质证书的一项重要内容,是正确使用标准物质所必须遵循的。

确定“最小取样量”是均匀性检验的一项重要任务。一般说来,均匀性检验时的称样量即为标准物质使用时的最小取样量,对于地质标准物质来说大多给出的是 100mg。但用 XRF 检测均匀性时,制样的取样量为 3~4g,以此作为最小取样量,显然不可取,也不符合实际。对此 XRF 专家的解释是:对低、中原子序数的元素来说真正对测量有贡献的只是样片的表层部分(越靠近表层贡献越大),并为此计算了测定相关元素时的实际有效样品量作为确定最小取样量的基础^[43,45-46,48]。但这个量对不同元素差异很大,基本上是随原子序数的增加呈指数增长:大约在 $x\sim xxxx$ mg 水平。如何给出大体一致的最小取样量仍是个难题。于是就成了这样的事实:除贵金属样品外,绝大多数-200 目的地质标准物质都给出 100mg 的最小取样量。金秉慧^[2,6-7]早就指出过用 XRF 检验均匀性时的最小取样量问题,但这个问题实际上并没有真正解决。

应该承认,从“最小取样量”的概念到确定方法均存在许多问题需要研究解决(不同版本的 ISO 导则对此问题也有不同的说明),然而讨论这一问题的中文文献却极少。在 ISO 指南 35 中,推荐使用 Ingamells 取样常数法,该法国内外都曾被尝试过^[61-62]。近年 Geelhoed 等^[63]基于质量的多项分布计算方法也很受人们关注。

标准物质的最小取样量水平必须与现代的主流分析方法相适应。随着高灵敏度、小取样量现代分析技术的发展,“最小取样量”问题越来越引人关注,王毅民等^[64]揭示了当今-200 目标标准物质 100mg 取样量与现代地质分析主流分析技术的不适

应,并呼吁地质分析者、标准物质研制者和实验管理部门共同关注、解决这一问题。

3.4 超细标准物质的均匀性检验

前面已指出,超细标准物质已是地质标准物质发展的新方向。制备超细标准物质需要一套与传统-200 目标标准物质大不相同的技术方法,前已评述了样品超细加工技术和超细样品粒度检测、表征方法,而对超细样品的均匀性检测与评价也需要一些不同的技术方法。

超细标准物质刚刚诞生,也只是探索性研究,其技术方法也在试验摸索之中。下面只简介超细标准物质均匀性检验的已有作法。

(1)超细海洋沉积物标准物质 MSCS-1~5:这是首批超细标准物质(粒度约 800 目);其均匀性检验采用的仍是整体分析的 XRF 方法,这是因为 XRF 仍然是当今现代大型多元素仪器分析中测量精度最高的(对主元素,0.1%的测量精度水平),而且测量误差可精确统计计算并可给出均匀度的定量表达。因此,对于样品均匀度的测量与评价,XRF 理应是最佳选择。然而,标准物质均匀度评价的另一项重要任务是确定保证样品足够均匀的最小取样量,XRF 对此却存在方法上的固有缺陷,并不是确定最小取样量的好方法,特别是对于超细样品。表 4 是计算获得的用 XRF 测量样品时的实际有效样品量(W ,mg),以前曾用该法确定过-200 目样品的最小取样量,但对于超细样品却不尽合理。为此又采用 ICP-AES 和 ICP-MS 作了补充检验,才得到可接受的 5mg 最小取样量数据。也就是说, MSCS-1~5 的均匀度检测综合采用了 XRF、ICP-

表 4 XRF 测量样品的实际有效样品量(W)^④

Table 4 The calculated test portion for each element in the dertermination of XRF

标准物质	Na/mg	Al/mg	Si/mg	Ca/mg	Fe/mg	Sr/g	Zr/g
λ _A	11.9	8.34	7.13	3.36	1.94	0.87	0.79
MSCS-1	3	8	9	37	125	1	1.4
MSCS-2	3	8	9	37	125	1.1	1.5
MSCS-3	4	8	9	33	140	1.1	1.6
MSCS-4	4	8	10	34	130	1.1	1.6
MSCS-5	3	8	9	37	125	1.1	1.5

注:λ_A 为特征 X 射线的波长;样片半径 $r=1.5\text{cm}$;透过率因子 $I/I_0=0.1$

AES 和 ICP-MS 三种方法^[21,24,65]。

(2)美国标准技术与研究院制备的超细海洋沉积物标准物质 SRM2703(粒度约 1000 目)^[22];其均匀性评价采用了 2 种核分析方法,即 μ -PIXE 扫描分析和 INAA。对 9 个元素(Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe)的 X-射线强度进行了统计计算,给出了各元素的总误差、样品不均匀误差(均以 RSD,%表示)和测量各元素时的有效样品量(由贡献 90%的 X 射线产额的样品厚度计算)。数据表明在小于 10 μ g 的样品中被测元素具有可接收的均匀性,而对 S 和 Ca 的结果较差。但这些方法都不是通常的实验室方法,对于大多数地质分析实验室来说,难以普遍应用。

(3)超细富钴结壳铂族元素标准物质 MCPt-1,2(粒度约 2000 目):这是目前粒度最小的地质标准物质,其均匀性检验采用整体与微区分析技术相结合的方法,即用高精度 XRF 和电子探针(EMPA)2 种方法分别检验了 6 个主、次元素在 mg 取样量水平上的均匀性,用 LA-ICP-MS 检验了包括 Pt 在内的 40 多个痕量元素在 μ g 取样量水平上的均匀性^[23,66]。参考文献[23]还与 NIST、USGS 检验微区玻璃标准物质均匀性所用的方法和评价指标^[67]作了对比(表 5)。

超细标准物质的均匀性检验是一个有待深入研究的课题,期望上述工作能够成为进一步研究的基础。

4 稳定性检验和结果表述

继 1992 版的 ISO 导则 30 对标准物质(RM)的

定义作了重要补充修改(增加了“足够均匀(sufficiently homogeneous)”的修饰)之后,2006 年版的 ISO 导则 35 又将标准物质(RM)的定义进一步修改为:“足够均匀和稳定(sufficiently homogeneous and stable)”^[68]。这对于环境标准物质,特别是有机物标准物质是十分重要的。

与其他材料相比,在漫长的地质过程中天然形成的地质材料,一般说来即使经粉碎加工仍然是很稳定的,50 多年来制备的上千个地质标准物质仍在使用就是一个有力证明。当然,地质材料中也有比较容易变化的组分,像 H₂O⁺、FeO、C_{org} 和硫化物矿物中的 S 等,也必须给予足够的重视。当然这些组分一般不是主要定值组分,测定精度也较差,经常只提供参考值,因此在地质标准物质研制中稳定性检验远没有受到像均匀性检验那样的关注。讨论、研究稳定性检验的专门文献很少,甚至在研制报告或证书中叙述得也很简略。

相关的中国技术规范强调,对于多定值组分的标准物质,稳定性检验“应选择那些易变的和有代表性的”组分进行检验。对于地质标准物质来说,通常稳定性检验的组分比均匀性检验的项目更少。另外,稳定性检验是要在一段相当长的时间内(一般以年计)多次(一般间隔半年至一年)取样测定完成,而且每次取样个数较少(2~3 个),不像均匀性检验那样一次取样(且至少 20 个子样以上)。这就会使检测精度较差,而且由于检测总次数不多,也会造成统计

表 5 超细标准物质均匀性检验和评价方法
Table 5 A comparison for the homogeneity testing and evaluation
of ultra-fine reference materials

样品	M C P t - 1, 2			NISTSRM2703	微 区 玻 璃 标 准	
方法	WDXRF	EMPA	LA-ICP-MS	SNM	EMPA	LA-ICP-MS
光斑/ μ m	15000	100	60	187.5 $\times$ 375		80, 40
子样数/个	15	4	10	5		5~10
微区数/个		6	5	8		5
总样本/个	15	24	50	40		25~50
监测	一子样	一微区	SRM610			
RSD 要求/%	<1	<3	<5		<3RSD 方法	
RSD 总/%					1~2	<3, <10
RSD 方法/%	0.1~0.4	1~3	1~5			
RSD 样品/%	0.1~0.6	1~5	2~5	1~4		
W/mg	10	<0.002	0.006	0.7		

算的困难。这些都使稳定性检验难以给出严格的定量评价数据,严格的不确定度评价也较难,当然,检测结果给出被检测组分是否有随时间系统升高或降低的定性结论还是容易做到的。这是目前地质标准物质稳定性检验的现实状况。

5 标准物质的定值

标准物质定值是标准物质研制中最重要的环节,也是最活跃、变化最大的研究领域。本文从定值方式,分析方法选择及数据处理,不确定度评定与量值溯源等几个方面作以评介。

5.1 定值方式

按国家标准物质定值可采取:绝对或权威方法、2 种以上不同原理的可靠方法或多实验室合作分析 3 种方式之一。中国地质标准物质定值基本上都是采用多实验室合作分析的方式,只是近年才开始探索使用称作权威方法的同位素稀释法(ID)定值,这是中国地质标准物质研制中在定值方式方面的一项重要进展。采用 ID 法定值的标准物质概况列于表 6。

采用多实验室合作分析方式一般均应制定共同遵守的分析工作细则;说明该样品的特性、特点,与

此相关的操作和方法上的规定(取样量、取样方式、干基温度等),报告格式等,以方便数据汇总和处理。

中国地质标准物质研制中的多实验室合作分析定值有 2 个问题值得关注。

(1)参加合作分析的实验室数。早期的标准物质参加合作分析的实验室较多(40~50 个之多),后来逐渐变少,特别是 1994 年的国家规范公布以后,一般均按规范要求执行,有 6 (多方法)或 8 (单方法)个实验室参加即可。国际地质分析者协会(International Association of Geoanalysts,简称 IAG)提出的地质标准物质的定值协议完全接受了 ISO 导则 35 的要求,规定至少应有 15 个实验室参加协同分析,这应引起中国有关方面的关注^[70]。我们的实践也表明,对地质标准物质来说,参加合作定值的实验室数在 10 个以上是比较合适的,也便于作统计计算。这对于保证定值数据质量是有益的,而且在现在的技术条件下也是不难做到的。

(2)国内外多实验室合作定值。中国的标准物质研制,参加合作分析的实验室基本上都是国内的实验室。20 世纪 80 年代末以来,已有多批标准物质采用了国内外多实验室合作分析定值的方式。概况列于表 7。

表 6 采用同位素稀释法定值的标准物质概况
Table 6 A review on the reference materials certified by ID methods

年代	标准物质	应用	定值方法	定值元素	研制单位	参考文献
2004	HLP、JDC	年代学	ID	Re/Os	NRCG	[69]
2008	MCPt-1,2	成分分析	ID-ICP-MS	Pt、Pd、Os、Ru、Ir	IGGE、 NRCG	[23][66]
2009	MCPt-1	年代学	ID	Re/Os	NRCG	

表 7 采用国内外多实验室合作分析定值的地质标准物质
Table 7 The geochemical reference materials certified cooperatively
by domestic and international laboratories

原编号	GBW	标准物质	国内实验室数	国外实验室数	研制单位	参考文献
GSR-7~12	07109-07114	岩石	16	3	NRCG	[42]
GSPN-2,3	07295,07296	多金属结核	14	18	NRCG	[55]
GSMS-2,3	07315,07316	深海沉积物	14	18	NRCG	[55]
GSMC-1~3	07337-07339	富钴结壳	8	9	NRCG	[33]
MS-E1,MS-S1	07335,07336	陆架沉积物	8	9	NRCG	[32]
MSCS-1~5	07352,07356	陆架沉积物	9	3	NRCG	[65]
HLP,JDC	04435,04436	Re/Os 年代学	3	4	NRCG	[69]

标准物质定值采用多国实验室合作分析定值方式是国际上的一贯做法,作为国家级(特别是一级)标准物质采用国内外多实验室合作分析定值有利于提高中国地质标准物质的国际知名度。

5.2 分析方法

分析方法是标准物质研制中最为活跃的部分,它集中、敏锐地反映了地质分析技术的发展。地质标准物质定值组分多,含量跨度大,使用的分析技术与方法多,又是较高技术水平的多实验室合作,因此所用方法基本代表了当时的地质分析水平,并具有时代特征。以 20 世纪 80 年代中期以来研制的 4 批海洋沉积物标准物质为例,将统计所用 10 多种分析方法中提供数据最多的方法列于表 8。

标准物质研制都非常重视定值分析方法的研究工作,而且方法的针对性很强,早期的研制报告一般都包括分析方法部分。重要的新方法也常单独发表,像中子活化分析^[72-73]、XRF^[74]、ICP-MS 等^[75]。当今,随着现代分析技术的提高,大多数组分(包括很多痕量元素)分析方法相对成熟,单为标准物质定值组织分析方法研究的情况较少。因此,单独的分析方法论文较少,即使在总结性的研制论文中一般也只说明各组分所用的分析方法,较少作分析方法的详细说明,甚至研制报告中也不像过去那样详细地给出分析方法。当然对一些特殊材料也会有分析方法方面的论文发表,像《岩矿测试》1997 年第 1、2、3 期就曾开辟了“大洋标准物质分析专栏”,集中刊载了所用的分析方法的系列论文。

5.3 数据处理

数据处理是标准物质研制中最后收获的重要一

环,规范对数据处理的方法步骤作了较明确的规定和说明,离群值剔除、正态分布检验均有方法可循。关键是当数据离散大、又不服从正态或近似正态分布时的数据处理。这时当然可以采用多种数据处理模式进行统计计算^[14,40-42],但最重要的还是研制者要根据对于分析方法、操作者素质和实验室管理情况的了解作出判断。地质标准物质定值组分多,早期参加合作的实验室多,数据量很大,因此研究发展了用于标准物质数据处理的数据库软件,大大提高了数据处理的效率^[76-78]。当前,参加合作的实验室较少,数据量小,一般较少用复杂的数据统计模式;即使数据分布不正态,通过补充数据来改善数据分布也是较稳妥的方法。

5.4 定值条件

地质标准物质定值条件也是一个值得广泛研究、讨论的问题。在中国地质标准物质研制的实际中,定值条件主要有 2 个方面的要求:一是数据组数(包括方法数和实验室数);另一个是定值数据质量(相对不确定度的大小)。前者在规范中有明确的要求,对后者没有明确的指标要求,原则应是满足应用需求而又能反映现代分析技术的发展水平。实践中各研制者给出的指标不尽相同,其依据也缺乏充分的说明,更有不少研制者并不给出这个定值条件。地质标准物质定值组分多,含量跨度达 10 多个量级,要确定其不同种类、不同含量水平的不确定度指标是需要认真研究的。国外对此研究也不够多,Potts^[79]参考谢学锦的方案提出了以 RSD 为基础的定值条件,近年 IAG 的专家们^[70]更推崇 Horwitz 的方法^[80]。表 9 给出了某些标准物质对标准值相对不确定度提

表 8 主要分析方法随年代的变化
Table 8 Changes of major analytical methods used in the preparation of geochemical reference materials

年代	编号 (GBW)	提供数据最多的方法	测定元素数	实验室数	文献
1986—1990	GSMS-1	AAS和化学方法	72	11	③
1992—1996	GSMS-2,3	ICP-AES,AAS和XRF	67	34	[55]
2000	GSR-13~15,GSS-9	ICP-MS,NAA,XRF	67	10	[71]
2000	GSD-1a,13,14	ICP-MS,NAA,XRF	67	10	
1997—2001	MS-E1,MS-S1	XRF,ICP-MS,ICP-AES	67	17	[32]
2002—2005	MSCS-1~5	ICP-MS,XRF,ICP-AES	60	12	④

表 9 某些标准物质对标准值相对不确定度的要求

Table 9 Requirements for relative uncertainty of certified values in some reference materials

含量范围	GSD-1~8	GSD-9~12 GSR-1~6 GSS-1~8	GSR-13~15, GSS-9 GSD-1a,13,14	GSR-7~12	GSPN-1 GSMS-1	GSPN-2,3 GSMS-2,3	GSMC-1,3 MS-E1,S1 MSCS-1~5
>50%				≤1.25	≤1	≤1	≤1
10%~50%				≤2.5	≤2.5	≤2.5	≤2.5
>10%		≤1	≤1				
1%~10%		≤5	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5
0.1%~1.0%	≤10	≤10	≤10	≤7.5	≤7.5	≤7.5	≤7.5
100~1000μg/g				≤10	≤10	≤10	≤10
10~1000μg/g		≤15	≤15				
0.1~10g/g		≤20	≤20				
10~100μg/g	≤15			≤15	≤15	≤15	≤15
<10μg/g	≤20						
1~10μg/g				≤20	≤20	≤20	≤20
0.1~1μg/g				≤30	≤25	≤25	≤25
<0.1μg/g		≤25	≤30	≤50			

出的要求。

对不同类型的样品，相对不确定度的要求往往是有区别的，监控分析数据质量的国家或行业技术规范应成为确定相对不确定度要求的重要依据。笔者最近在研究了《地质矿产实验室测试质量管理规范》对铂族元素分析精度的要求和国际铂族元素标准物质的一般定值精度后，提出了铂族元素标准物质标准值相对不确定度要求的建议^[81]。

6 不确定度评定与量值溯源

6.1 不确定度评定

测量是人类生活、生产、工商贸易、科学研究各领域频繁进行的技术活动，然而测量结果的表达方式却长期未能统一，成为计量学领域的一个结。直到 20 世纪 70 年代末和 80 年代初，国际计量局(BIPM)组织起草了“不确定度的表述”建议书(INC-1,1980)才拨开了云雾,经 10 多年的研究和修订,以 7 个国际组织的名义出版了《测量不确定度表达指南》,得到国际上的广泛认同,中国的计量技术规范 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》基本等同地采用了这个指南。有关规范 JJF1059-1999 和不确定度的相关知识,李慎安^[82-84]和韩永志等^[85]从多个方面和角度进行了全面详细介绍,近年又有专

著出版^[86-87]。

在测量结果表达的探索研究中,由于“真值”难得,才提出了不确定度的概念。这一概念在计量领域被广泛、全面地接受,这就使得长期以来人们广泛使用、已形成习惯的评价测量结果的“误差”“准确度”这类术语只能用作一般性的定性说明(误差大小、准确度高低、符合要求等),再也不能赋予具体数字(量值)。这对许多人来说是要有一个适应过程的。

在标准物质的国家规范中也已等同采用不确定度的概念来表达定值结果的量值范围(只是其中的“总不确定度”现已改称“扩展不确定度”)。但是,定值结果大多是多实验室、多方法的众多测量值的平均值或最佳估计值,其不确定度的评定要比单一测量值不确定度的评定复杂得多。特别是地质标准物质定值数据常多达 60~70 个,其不确定度评定的工作量和难度都是相当大的。

标准值不确定度评价的难点在于 B 类不确定度,这需要对样品特性、技术方法、实验室条件,甚至操作人员素质的了解,这是对研制者分析知识、经验的考验。近年来,不确定度评定虽已受到关注,大多也给出标准值的不确定度数值,但鉴于上述的种种难题,能清楚地说明其来源、作出评价并合理赋值的并不多见。国内专门讨论地质标准物

质标准值不确定度的论文有 3 篇:凌进中^[88]讨论了标准值的不确定度,简要、有针对性地评介了其涵义,提出了不确定度表达值得重视的几个实际问题;鄢明才^[89]探讨了地球化学标准物质标准值不确定度估算的问题,在全面分析地球化学标准物质定值测试误差的基础上,提出以定值方法间的偏倚估计 B 类不确定度的方法,来解决这个不确定度评定中的难题,并以 25 个标准物质中的 18 个元素为例说明了估算方法是可信的;郑存江^[90]在分析地质标准物质标准值不确定度来源的基础上,提出了协作实验室应提供检测数据及其合成不确定度,分析方法或实验室之间的平均值的合成不确定度按不等精度方法处理,标准物质标准值的不确定度由分析方法、检测实验室、样品均匀性和样品稳定性的不确定度合成后乘以扩展不确定度置信水平下的包含因子而得。

地质标准物质定值组分多,成分复杂,采用的分析方法多,标准值的不确定度评定无疑仍是标准物质研制中值得特别加强的研究课题。

6.2 量值溯源保证

溯源性是一切计量标准的基本属性,标准物质也不例外。在标准物质研制中量值溯源是第一位的,但化学成分分析大多是间接测量的,步骤多,过程长,量值转换多,溯源链断裂几率大,溯源难度大,特别是成分复杂、定值量值多的地质标准物质。

应该说,量值溯源的关键在国家层面。随着国际计量科学的发展,中国已基本建立起了与国际接轨、又有自身特点的国家计量体系、量值溯源体系(包括标准物质)和组织保证体系,这是中国标准物质质量值溯源最重要的基础^[91-92]。随着实验室国家认可和国家计量认证制度的不断完善,各实验室的检测能力得到了空前的加强,其中量值溯源保证体系的建立是最基本的,这就为标准物质的多实验室合作分析定值数据的量值溯源提供了有力的支撑。

有关化学分析和标准物质质量值溯源已有较多文献^[93-94],而专门讨论评介地质标准物质质量值溯源性的文献目前只有 1 篇^[95]。文章虽然以地质标准物质痕量元素的溯源为题,其实内容涉及到地质标准物质质量值溯源基本的和各重要的方面,并提出了建立地质标准物质研制质量保证体系的建议。

在标准物质研制的各环节中,如果说量值分析的质量主要取决于各合作分析实验室水平的话,那

么样品加工就成为研制者保证标准物质质量所要关注的最重要的环节。参考文献[95]提出的取样代表性问题直接涉及到不确定度评定和量值溯源,是当前地质标准物质研制中特别值得重视的。随着高精度、高灵敏度、小取样量现代分析技术的发展,对样品粒度和取样代表性提出了更高的要求,超细标准物质的研制是解决这一问题的重要途径。

7 结 语

综上所述,中国地质标准物质制备技术与方法研究最明显的进展主要表现在以下几个方面。

(1)超细地质标准物质的产生与发展。与传统的-200 目标标准物质相比,它更能与当代高精度、高灵敏度、小取样量的多元素主流分析技术相适应,有利于“环境友好”实验室的建设,符合当今环境与社会发展的理念。超细标准物质的发展有力地带动了超细地质样品加工技术,样品粒度检测与表征技术,包括微区分析方法在内的均匀性检验与评价技术等一系列标准物质制备新技术的发展。

(2)样品均匀性的高精度检测与样品不均匀度的定量表达技术不仅实现了均匀性的定量评价,更有利于扩展不确定度评价中样品不均匀不确定度的计算。

(3)定值方式中权威方法定值方式的运用与发展。随着同位素稀释技术和 ICP-MS 技术的发展与广泛应用,被称作“权威”方法的同位素稀释法(ID)得到快速发展。虽然同位素稀释法用于地质标准物质定值才刚刚开始,但其发展方向(特别是对于分析方法少、难度大的某些痕量元素的定值)还是很值得推荐的。

(4)定值方式中采用国内外多实验室合作分析定值。国际著名的地质标准物质大多采用多国实验室合作分析定值方式。中国加入 WTO,使经济、贸易和科技加速走向世界一体化,国际比对和仲裁日益频繁,不仅对标准物质数量和种类的需求日益增长,对标准物质的质量、认知和影响亦要求更高。因此,作为国家标准物质其国际影响力是非常重要的。中国仅国家一级地质标准物质的数量就已近 400 个,定值的质量水平也相当高,但国外同行对这些标准物质的了解却较少。这与中国标准物质研制很少邀请国外实验室参加合作,又较少在国外刊物上发表和公布数据有关。献给“Geoanalysis 2003”国际会议的《地质分析用标准物质手册》(汉-英对照版)一

书的出版,引起了国际同行对中国地质标准物质的广泛关注^[96-98]。近年来,中国发布数据和分析方法的论文逐渐增多,但在研制和定值方法研究方面的论文仍较少见。

中国的地质标准物质研究与应用工作起步晚,发展快,但在技术方法方面的研究工作相对薄弱,当前正处在一个新的调整、发展时期。第一,本世纪以来,国际地球科学的研究方向和重点领域发生了重大的深刻的变化,中国地质工作的重心也做了重大调整,这都深刻地影响着地质分析和地质标准物质的发展;第二,国际标准化组织(ISO)的新指南对标准物质提出了更明确、更具体和更严的要求,而中国标准物质所依据的还是 1994 年的国家技术规范。国际地质分析者协会的著名专家 Kane 等^[99]曾指出,迄今国际上已有的众多地质标准物质只有很少一部分符合 ISO 所规定的 CRM 的要求,大部分只能称作“标准物质”(RM)。中国的地质分析者和标准物质研制者需要从新的视角审视已有的标准物质工作,规划未来的发展。这将有利于中国地质标准物质向更高层次发展,并尽快与国际接轨。笔者最近汇集了 30 年来已发表的中国地质标准物质的中外文献(期刊论文和专著),制成索引^[100]并作了综述^[101]。这些资料对了解中国地质标准物质的历史发展、现状和主要成果是有益的。

鉴于化学成分测量量值溯源的困难,在当代分析科学研究中,研制具有量值溯源的各类标准物质已成为一项重要的基础性研究工作。它包括了样品采集、粉碎加工、粒度检测、均匀性评价、多个实验室多种分析技术的合作分析、大量分析数据的统计处理、定值及扩展不确定度的计算与评价等多个分析技术环节。尤其是地质标准物质,常涉及到从主量到痕量的七八十个组分的测定与定值,这与单一的某一分析方法的研究工作相比也算是分析化学中的一项系统工程。对研制者来说,需要比一般的分析工作更多方面的知识,对多种分析技术特点的把握和对相关实验室技术特长、管理水平的了解。从某种意义上看,它也是一个实验室分析技术水平的综合反映。因此,许多著名的实验室都非常关注、努力组织、积极参与标准物质的合作研究工作。

参考文献

[1]王毅民,陈幼平.近 30 年来我国地质分析重要成果评介[J].地质论

评,2008,54(5):653-669.

- [2]金秉慧.今日的地质标准物质[J].岩矿测试,1992,11(1/2):130-141.
- [3]鄯明才,王春书.地质标准物质的回顾与展望[J].物探与化探,1995,19(2):96-103.
- [4]周金生.地质标准物质研究进展[J].中国地质,1997,(12):19-21.
- [5]高玉淑,王晓红,王毅民.中国地质标准物质的研制与应用[J].地球学报,2000,21(1): 103-109.
- [6]金秉慧.地质标准物质十年回顾[J].岩矿测试,2003,22(3):188-200.
- [7]金秉慧.地质标准物质——回顾与展望[C]//周金生.地质实验工作 50 周年文集.北京:地质出版社,2003:355-360.
- [8]鄯明才.地质标准物质的研究与应用[C]//周金生.地质实验工作 50 周年文集.北京:地质出版社,2003:355-360.
- [9]王毅民,高玉淑,王晓红.中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J].岩矿测试,2006,25(1):55-63.
- [10]鄯明才,顾铁新,程志中.地球化学标准物质的研制与应用[J].物探化探计算技术,2007,29(增刊):257-261.
- [11]杨丽华.铬铁矿和超基性岩标准样品的制备[J].中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊,1981,3: 85-92.
- [12]鄯明才,翟军校,王春书.地球化学水系统沉积物标准参考样品的制备[J].物探与化探,1981,6:321-333.
- [13]陈济梓.国内外几种岩矿标准样品加工方案的比较讨论——一个新方案的建议[J].物探与化探,1985,9(2):117-124.
- [14]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 GSD-1~8[M].北京:地质出版社,1986:1-359.
- [15]罗振岐,胡继民,张荣瑞.雷蒙磨在金矿石标样制备中的应用[J].地质实验室,1995,11(6):376-379.
- [16]罗振岐,陈涛,苏建华,等.雷蒙磨粉机在铜镍铂(族)矿石标准物质制备中的应用[J].岩矿测试, 2006,25(3): 259-262.
- [17]王毅民,王晓红.我国地质分析中 X 射线光谱技术的回顾与发展[J].岩矿测试,2000,19(4):275-285.
- [18]Wang X-H, Li G-H, Zhang Q, et al. Determination of major, minor and trace elements in seamount phosphorite by XRF[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2004,28(1):81-88.
- [19]何红廖,孙德忠.封闭酸溶-ICP-MS 分析超细地质样品的条件优化[J].质谱学报,2005,26(增刊):23-24.
- [20]孙德忠,何红廖.封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中 42 个元素[J].岩矿测试,2007,26(1):21-25.
- [21]Wang Y-M, Gao Y-S, Wang X-H, et al. Investigations into the preparation of geochemical reference materials that have an ultra-fine particles size[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004,28(1): 113-122.
- [22]National Institute of Standards & Technology. Certificate of analysis, standard reference material 2703-sediment for solid sampling (small sample)[R]. Analytical Techniques, 2005: 1-9.
- [23]王毅民,顾铁新,高玉淑,等.富钴结壳铂族元素超细标准物质研制[J].分析测试学报,2009,28(10):1105-1110.
- [24]王晓红,高玉淑,王毅民.超细地质标准物质及其应用[J].自然科学进展,2006,16(3):309-315.
- [25]郑存江,刘清辉,胡勇平,等.富钴结壳超细标准物质的加工制备[J].岩矿测试,2010,29(3): 301-304.

- [26] Kane J S, Niskavaara H, Homalainen L, et al. Guest Editorial—"Geoanalysis 2003" [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004,28(1): 7.
- [27] Allen T. Particle Size Measurement 4th ed[M]. London: Chapman and Hall, 1990:525.
- [28] Barth H G, Flippen R B. Particle size analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1995,67(12):257R-272R.
- [29] 郭永彩,高潮,胡学东,等.微细颗粒粒度分析与测试技术[J].重庆大学学报(自然科学版), 2003,23(5):100-103.
- [30] 王乃宁.颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京: 原子能出版社, 2000:324.
- [31] 张福根.我国粉体粒度测试技术现状[J].中国粉体技术,2000,6(专辑):45-48.
- [32] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.中国陆架沉积物标准物质研制[J].分析测试学报,2007,26(1):1-7.
- [33] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.海山富钴结壳标准物质研制[J].海洋学报,2007,29(2):82-91.
- [34] 王晓红,何红蓼,王毅民,等.超细样品在现代地质分析技术中的应用[J].分析测试学报,2010,29(7): 1-7.
- [35] 王晓红,王毅民,高玉淑,等.地质标准物质粒度测量与表征实践[J].岩矿测试, 2009,28(1):5-9.
- [36] 王毅民,王晓红,高玉淑.地质标准物质粒度测量与表征的现代方法[J].地质通报,2009,28(1):137-145.
- [37] ISO Guide-34. Quality System Guidelines for the Production of Reference Materials[S]. Geneva:International Organisation for Standardisation, 1996:1-11.
- [38] ISO Guide 30. Terms and Definitions Used in Connection with Reference Materials 2nd ed[S].1992:1-8.
- [39] 国家技术监督局. JJG1006-94:一级标准物质技术规范[S].北京:中国计量出版社,1994:1-3.
- [40] 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-1~8, GSS-1~8, GSD-9~12 [M]. 北京: 地质出版社, 1987:8-10.
- [41] Chen G-F, Wang J-W. The preparation of marine geochemical certified reference materials-polymetallic nodule GSPN-1 and marine sediment GSMS-1 from the Pacific Ocean [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998,22(1): 119-125.
- [42] 岩石标准物质研制小组.岩石标准物质的研制[J].岩矿测试,1995,14(2):114-161.
- [43] 颜茂弘,鲍琪儿,王祖荫,等.岩石标准物质均匀性的 XRF 检查法[J].岩矿测试,1987,6(1):61-64.
- [44] 蔡树型.粉末样品均匀性检验的探讨[J].地质实验室,1988,4(4): 248-253.
- [45] 王光中,郭业勤,朱永清.X射线分析中饱和厚度与取样量的理论计算[J].地质实验室, 1989,5(4):228-231.
- [46] 茅祖兴,鲁豪东.X射线荧光光谱法检验标准物质的均匀性[J].光谱学与光谱分析,1991,11(3):62-65.
- [47] 茅祖兴.XRF 检验标准物质中痕量元素的均匀性[J].分析测试学报, 1994,13(3):19-23.
- [48] 李国会,樊守忠.X射线荧光光谱法在标准物质均匀性检验中的应用[J].地质实验室,1995, 11(1):40-43.
- [49] 李国会.均匀性检验中用X射线计数与含量计算F值的比较[J].地质实验室,1996,12(4):249-252.
- [50] 王毅民,李家熙,高玉淑,等.太平洋多金属结核及沉积物标准物质研制[J].地球学报,1998,19(3): 298-307.
- [51] 王毅民,滕云业,罗代洪,等.大洋多金属结核及深海沉积物标准物质研制工作简述[J].岩矿测试,1997,16(3):161-169.
- [52] 储亮齐.标准物质的均匀性检验与均匀度测量[J].地质实验室, 1986,2(3):178-182.
- [53] 王逸骏.标准物质均匀性检验剖析[J].理化检验-化学分册, 1997,30(10):468-471.
- [54] 曹宏燕,钱家松,王成章,等.标准物质均匀性检验和统计方法研究[J].分析科学学报,1995,11(3):51-54.
- [55] Wang Y-M, Luo D-H, Gao Y-S, et al. A preliminary study on the preparation of four Pacific Ocean polymetallic nodule and sediment reference materials:GSPN-2,GSPN-3,GSMS-2 and GSMS-3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998,22(2): 247-255.
- [56] ISO Guide 35. Certification of Reference Materials-General and Statistical Principles[S]. 1989.
- [57] Guizzi G, Colombo A, Girardi F, et al. Comparison of various analytical techniques for homogeneity test of candidate standard reference materials[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1977, 39: 263-276.
- [58] Colombo A.. A Look at the Homogeneity of Powdered Materials from a Theoretical and Experimental Standpoint[R]. EUR 5657e, 1977: 1-19.
- [59] Berkovits L A, Obolyaniova V G, Baturin G N. Standard specimens of iron manganese nodules and surrounding sediments[J]. *Oceanology*, 1990,30 (3): 329-335.
- [60] 王晓红,王毅民,高玉淑,等.地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J].岩矿测试,2010,29(4): 待刊.
- [61] Ingamell C O. Applied Geochemical Analysis[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986:4-5.
- [62] 倪邦发,王平生,聂辉玲,等.中子活化分析深海多金属结核标准物质的研究[J].岩矿测试,1997, 16(3):170-173.
- [63] Geelhoed B, Glass H J. A new model for sampling of particulate materials and determination of the minimum sample size[J]. *Geostandards Newsletter*,2001,25 (2/3): 325-332.
- [64] 王毅民,王晓红,何红蓼,等.地质标准物质的最小取样量问题[J].地质通报,2009, 28(6):804-807.
- [65] Wang X-H, Wang Y-M, Gao Y-S, et al. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials (MSCS-1~5) with ultra-fine particle size distributions[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009,33(3):357-368.
- [66] Wang Y-M, Wang X-H, Gao Y-S, et al. Platinum-group element results for two Co-rich crust ultra-fine reference materials: MCpT-1 and MCpT-2[J].*Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, 34: to be published.
- [67] Rocholli A. Major and trace element composition and homogeneity of microbeam reference material: Basalt glass USGS BCR-2G [J].

- Geostandard Newsletter, 1998,22: 33-45.
- [68]ISO Guide-35. Reference materials —General and statistical principles for certification 3-ed[S]. 2006.
- [69]Du A-D, Wu S-Q, Sun D-Z, et al. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: molybdenites HLP and JDC[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004,28(1): 41-52.
- [70]Kane J S, Potts P J, Wiedenbeck M, et al. International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2003, 27: 227-244.
- [71]Wang C, Gu T, Chi Q, et al. New series of rock and sediment geochemical reference materials[J]. Geostandards Newsletter, 2001,25(1): 145-152.
- [72]袁玲. 18 个地球化学标准参考样的仪器中子活化分析[J]. 岩矿测试, 1986,5(4):263-266.
- [73]郭美玉, 童纯茜, 刘晓晖. 标准物质的中子活化定值测试研究[J]. 物探化探计算技术, 2007, 29(2):148-152.
- [74]才书林, 李洁, 郭玉林. 大洋底多金属结核样品中主、次、微量元素的 X 射线荧光光谱测定[J]. 分析试验室, 1991,10(5):11-14.
- [75]王荔, 杨雁泽, 林守麟, 等. 土壤、沉积物系列标准物质中 38 种元素的 ICP-MS 定值[J]. 分析测试学报, 2001,21(5):9-12.
- [76]金秉慧, 沈慧君. 标准物质中痕量元素分析数据的处理——几种强估计值的计算[J]. 岩矿测试, 1987,6(4):293-299.
- [77]罗代洪. 多参数统计定值模式及其在标样定值中的应用[J]. 岩矿测试, 1990,9(4):283-286.
- [78]罗代洪. 标准物质数据处理及定值的 MPDPS 软件[J]. 岩矿测试, 1991,10(3):226-231.
- [79]Potts P J, Kane J S. Terminology for geological reference material values: a proposal to the ISO producers and users[J]. Geostandards Newsletter, 1992,16(2): 333-341.
- [80]Horwitz W, Alber R. Precision in analytical measurements: expected values and consequences in geochemical analysis [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995,351: 507-513.
- [81]高玉淑, 王晓红, 王毅民, 等. 关于铂族元素分析精度要求的讨论[J]. 地质通报, 2010,29(7):1082-1089.
- [82]李镇安. 测量不确定度评定与表示——技术规范简介[J]. 石油工业技术监督, 1999,15(8):13-18.
- [83]李镇安. 有关不确定度的概念与术语[J]. 中国计量, 2000,3:49-51.
- [84]李镇安. 测量不确定度评定与表示——讨论之一扩展不确定度的概念与类别[J]. 工业计量, 2005,15(5):35-36.
- [85]韩永志. 标准物质不确定度的给定与评价[J]. 地质实验室, 1995,11(3):162.
- [86]刘智敏, 刘凤. 现代不确定度方法与应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.
- [87]中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [88]凌进中. 标准值的不确定度及其表达[J]. 岩矿测试, 1997,16(2):141-144.
- [89]鄢明才. 地球化学标准物质标准值不确定度估算探讨[J]. 岩矿测试, 2001,20(4):287-293.
- [90]郑存江. 地质标准物质不确定度评估方法初探[J]. 岩矿测试, 2005,24(4):284-286.
- [91]施昌彦. 国家计量体系和我国的量值溯源体系[J]. 工业计量, 2001,10(3):6-7.
- [92]韩永志, 韩冰. 标准物质质量值的溯源性及不确定度[J]. 化工标准计量质量, 2002,10:22-24.
- [93]潘秀荣. 分析化学准确度的保证与评价[M]. 北京: 中国计量出版社, 1985:14-26.
- [94]王学华, 胡晓燕. 化学成分量值的溯源性与有证参考物质[J]. 冶金分析, 2007,27(1):77-80.
- [95]凌进中. 地质标准物质中痕量元素量值溯源性探讨[J]. 岩矿测试, 2000,19(3):188-192.
- [96]Webb P. Book Review: Practical Handbook of Reference Materials for Geoanalysis[J]. Geostandards Newsletter, 2003,27(3): 301.
- [97]王毅民, 高玉淑, 韩惠明, 等. 实用地质分析标准物质手册(汉-英对照)[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 1-206.
- [98]Jochum K P, 王晓红. 地球化学与环境样品分析标准物质和 GeoReM 数据库[J]. 岩矿测试, 2009,28(4):311-315.
- [99]Kane J S, Potts P J. An interpretation of ISO guidelines for the certification in geochemical reference materials[J]. Geostandards Newsletter, 1999,23(2): 209-221.
- [100]王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国地质标准物质文献综述[J]. 地质通报, 2010, 29(8): 1090-1104.
- [101]王晓红, 高玉淑, 王毅民, 等. 中国地质标准物质文献索引[J]. 岩矿测试, 2010,29(6): 待刊.
- ① 西安地质矿产研究所, 等. 铬铁矿和超基性岩标准样品的研制及测试方法. 1980: 1-187.
- ② 王晓红, 王毅民, 何红蓼, 等. 《超细地质样品在现代分析技术中的应用》研究报告. 国家地质实验测试中心, 2008: 1-48.
- ③ 地质矿产部海洋地质研究所. 中太平洋多金属结核及海底沉积物标准物质研制报告. 1989: 7-16.
- ④ 国家地质实验测试中心. 中国海及大陆架沉积物标准物质系列研制报告. 2008:1-64.