

地质标准物质的研制方法

宋丽华,郝原芳,杨 柳,胡建飞

(沈阳地质矿产研究所/中国地质调查局 沈阳地质调查中心 辽宁 沈阳 110032)

摘 要 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、方法评价等方面发挥着越来越重要的作用。研制与应用地质标准物质是推动地质分析技术与方法发展必不可少的重要工作。通过介绍地质标准物质的研制过程和技术方法,重点讨论了地质标准物质的样品加工制备、均匀性检验、稳定性检验及定值等方面的标准要求及技术方法。

关键词 地质标准物质 样品加工制备 均匀性检验 稳定性检验

PREPARATION METHOD OF GEOCHEMICAL REFERENCE MATERIALS

SONG Li-hua, HAO Yuan-fang, YANG Liu, HU Jian-fei

(Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang 110032, China)

Abstract : As the metrological standard for component analysis of geological materials, the geochemical reference materials are frequently used and play an increasingly important role in the quality controlling of analytical results, instrument calibration and method evaluation. Preparation and application of the geochemical reference materials is an essential work to promote the development of technology and methods of geological analysis. With a brief introduction to the preparation process and technical method of geochemical reference materials, it is discussed about the standard requirements and technical methods for sample preparation, homogeneity test, stability test and certification.

Key words : geochemical reference material; sample preparation; homogeneity test; stability test

标准物质(Reference Material, RM)是指具有一种或多种足够均匀和很好确定了特性值,用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质^[1]。用于地质材料成分分析(现常称作地质分析,Geoanalysis)的标准物质称作地球化学标准物质(Geochemical Reference Material)或地质标准物质(Geostandards)^[2]。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。王毅民、金秉慧等^[3-7]在地质标准物质制备技术与应用研究及进展等方面作了较全面的研究。本文在前人工作的基础上,重点对地质

标准物质的研制过程和方法进行介绍。

1 样品的采集与加工制备

由于标准物质用于校准仪器、评价测量方法和给物质赋值,因此标准物质候选物的选择应遵循适用性、代表性以及容易复制的原则。基体应与使用的要求相一致或尽可能接近,候选物的选择取决于该物质的预期用途。不同地质条件下形成的各种地质物质往往都有特定的组成范围,地质标准物质原样的地理位置和地质背景是了解样品各项特性的重要资料,在研制地质标准物质报告中应有描述和说明^[8-9]。

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

收稿日期 2013-03-22 修回日期 2013-05-27 编辑 李兰英

基金项目:中国地质调查局“海泡石及油页岩化学组分定值研究”项目(1212011120264)资助。

作者简介:宋丽华(1978—),女,硕士,高级工程师,主要从事岩石矿物化学分析测试研究工作,通信地址:辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街26甲3号, E-mail://slhslhslh_2001@sohu.com

度和均匀性等)主要是由样品加工决定的.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100 mg.在矿物样品制备中,要防止研磨过程中的污染及待测元素的氧化.一般来说,研磨过程中研磨设备中的金属铁会污染样品,为了避免铁的污染,在球磨机中采用高密度的瓷球和衬里.我国在制备该类标准物质时,采用石英岩衬里,用硅质天然卵石作为球石.国外有的采用镀碳化钨的振动磨进行细磨.地质分析测试技术的提高,导致了超细地质标准物质的产生.而超细加工只靠球磨是很难实现的,随之引入了现代的超细样品加工技术——气流磨.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.

2 样品的粒度检验和均匀性检验

目前地质标准物质绝大多数为小于74 μm (-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.目前中国地质标准物质研制中对样品粒度的检验基本上采用传统的筛分法,一般是用通过74 μm 筛的比率,即过筛率来表达检测结果.这种描述虽然简单,但难以表达样品粒度的分布特征.也有用沉降法收集几个粒度范围的样品并给出各范围样品重量百分比的,这样做的目的大多是为了了解所分析的元素在不同粒度样品中的分布.除传统的筛分法和沉降法外,利用现代科技的测量技术与方法,像库尔特计数器法、图像分析法、激光衍射法等技术与方法在地质粉体材料的粒度测量中都有不同程度的应用.由于激光粒度法测量速度快、动态范围大、精度高、适应对象广,并可以以直观的粒度分布图、多项特征粒度表、更详尽的粒度分布表等多种形式来表征测量结果、描述颗粒粒度的整体特征,从而成为目前地质矿物颗粒材料粒度测量最广泛使用的方法.

均匀性是标准物质最重要的基本特性之一,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,更是标准物质研制的重要研究内容.标准物质的均匀性检验主要包括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.

按国家技术规范,对检测方法的要求是“选择不低于定值方法的精密度和具有足够高灵敏度的测量方法”.因此,均匀性检测方法是随定值方法的发展而变化的.早期的地质标准物质的均匀性检测是采用化学法或以化学法为主,X射线荧光光谱(XRF)法仅用于验证.随着XRF技术的发展,及其在我国的广泛应用,该技术已逐步成为地质标准物质均匀性检验的主要方法.

均匀性检验要作出3项检测——1)测量方法变差、单元内变差和单元间变差.2)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.3)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:可忽略不计(样品均匀);太大,不可接受(不均匀);相当,不可忽略,计入总不确定度中.

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100 mg.

3 样品的稳定性检验

标准物质在规定的贮存或使用条件下,要定期地进行待测特性量值的稳定性检验.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.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.地质材料中比较容易变化的组分,像 H_2O^+ 、 FeO 、 C_{org} 和硫化物矿物中的S等,在标准物质稳定性检验中要给予足够的重视.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.对地质标准物质来说,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)随机取样测定完成,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.

4 标准物质的定值

均匀性合格、稳定性检验符合要求的标准物质方可进行定值.按国家规范,标准物质定值可采取绝对或权威方法、两种以上不同原理的可靠方法或多个实验

室合作定值3种方式之一。我国地质标准物质的定值基本上都是采取多个实验室合作分析的方式进行。参加的实验室由研制单位邀请,被邀请的实验室应有技术能力,经过技术认证。各实验室采用的技术方法,通常不作规定,有严密的工作计划和组织细则。同一实验室可以提交不同方法的测量结果。协作实验室的数目,ISO指南35要求15个,我国的一级标准物质技术规范JJG1006-1994则规定,每一个实验室在采用两种或多种不同原理的分析方法进行测试时,可以根据不同的方法分组,各提供一个平均值,每一个定值组的平均值都可以看作特性的无偏估计值。当各实验室采用同一种方法时,合作实验室的数目应不少于8个。当采用多种方法时,合作实验室的数目应不少于6个。定值的分析方法要选择在理论上和实践上经检验证明是准确可靠的方法。定值数据的统计处理,按照规定,汇总全部原始数据,考察全部测量数据分布的正态性,在数据服从正态分布或近似正态分布的情况下,将每个实验室的所测数据的平均值视为单次测量值,构成一组新的测量数据。用格拉布斯法或狄克逊法从统计上剔除可疑值,再计算全部原始数据的总平均值和标准偏差。当数据比较分散或可疑值比较多时,应认真检查每个实验室所使用的测量方法、测量条件及操作过程。

5 标准值的确定、不确定度估计及量值溯源

特性量的测量总平均值即为该特性量的标准值。标准值的总不确定度由3部分组成:第一部分是通过测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计方法计算出;第二部分是通过测量影响因素的分析,估计出其大小;第三部分是物质不均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的误差。将这3部分误差综合就构成标准值的总不确定度。

溯源性是计量标准和可靠测量结果最基本的属性,地质标准物质定值组分多,成分复杂,采用的分析

方法多,溯源难度大。在我国,标准物质定值中量值溯源性保证主要是通过合作实验室来实现的,一般是选择通过了国际实验室认可或国家实验室认证的实验室参加合作定值,这通常被认为是已建立了严格的质量保证体系,成为量值溯源最基本的保证。

6 定值结果的表示

定值结果一般表示为:标准值 \pm 总不确定度。当构成总不确定度的第二部分和第三部分影响可以忽略时,定值结果可以用标准值、标准偏差、测定数目来表示。对某些特性量值的定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时,可作为参考值给出,参考值的表示方式是将数值括以括号。定值结果的计量单位要符合国家法定计量单位的规定,数值修约按GB 8170《数值修约规则》进行。

参考文献:

- [1] 韩永志. 标准物质手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998: 1—12.
- [2] 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): 104—109.
- [3] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报, 2010, 29(7): 1090—1104.
- [4] 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.
- [5] 金秉慧. 地质标准物质十年回顾[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 55—63.
- [6] 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.
- [7] 王晓红, 王毅民, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探索[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 735—741.
- [8] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials[S]. Geneva, 1981: 1—8.
- [9] ISO Guide 31, Reference materials contents of certificates and labels[S]. 2000.