

曾美云, 刘金, 邵鑫, 等. 磷矿石化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 633 – 640.
ZENG Mei-yun, LIU Jin, SHAO Xin, et al. Preparation of Phosphate Ore Reference Materials for Chemical Composition Analysis[J].
Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 633 – 640. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201705170082】

磷矿石化学成分分析标准物质研制

曾美云, 刘金, 邵鑫, 邹隼华
(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

摘要: 磷矿的开发与综合利用不仅需要分析磷等主要元素, 也需要准确地测定稀土元素和微量元素。分析测试过程需要含量适中、定值组分全的磷矿石标准物质进行质量监控, 国内外现有的磷矿石标准物质无论是从定值指标还是含量梯度范围等方面均无法满足此需求。本文研制了 4 个不同类型磷矿石成分分析标准物质。样品采集自河北张家口钒山磷矿、贵州织金新华磷矿、云南昆阳磷矿、湖北神农架火炼坡磷矿 4 个典型矿区, 其中张家口钒山磷矿和织金新华磷矿为含稀土的磷矿。检验结果表明样品的均匀性、稳定性良好; 通过 11 家实验室协作定值, 定值元素包括造岩主量元素、稀土元素和痕量元素共 37 项, 其中 3 个组分为参考值, 其余均给出标准值和不确定度。4 个磷矿石标准物质形成了一个从边界品位、工业品位到磷精矿较为完整的含量系列, P_2O_5 的含量分别为 10. 57%、18. 91%、27. 78%、39. 40%, 稀土元素总量分别为 0. 16%、0. 11%、0. 032%、0. 0083%, 可满足磷矿勘查、评价和综合利用开发中对标准物质的需求。

关键词: 磷矿石; 标准物质; 均匀性; 稳定性; 标准值

中图分类号: P578. 92; TQ421. 31 **文献标识码:** A

磷是次要的造岩元素, 但是生命物质的重要组成部分元素, 也是植物生长必不可少的一种元素。磷矿是指在经济上能被利用的磷酸盐类矿物的总称, 是一种重要的工农业矿物原料^[1-3]。磷矿按地质作用分类主要有沉积磷块岩型、变质磷灰岩型、岩浆岩磷灰石型、次生磷矿床、鸟粪型矿床 5 种类型^[4], 世界上最重要的磷矿资源主要为海相沉积型磷块岩, 其分布广, 储量大, 产量高。我国已探明磷矿资源总量仅次于摩洛哥, 位居世界第二^[5-6], 与国外磷矿石相比, 我国磷矿石的特点是分布集中、富矿少、贫矿多, 且常共生或伴生有多种矿产, 如稀土元素、铀、钒、锶、氟、碘、铅等多种有用元素^[7]。

磷矿的勘查、评价和综合利用开发不仅仅是分析磷等主要元素, 也要求准确地测定稀土元素和微量元素等多种元素, 因而需要相应的标准物质以保障分析数据的准确性、可比性和有效性^[8-10]。国内外现有磷矿石标准物质主要有: 早期美国研制的磷矿石标准物质 (编号 SRM694), 定值磷等 13 项

(P_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 CdO 、 F 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 U 、 V_2O_5); 欧洲经济共同体研制的磷矿石标准物质 (编号 BCR032), 定值磷等 21 项(P_2O_5 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 F 、 CO_2 、 SO_3 、 As 、 B 、 Cd 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Hg 、 Mn 、 Ni 、 Ti 、 V 、 Zn); 英国研制的 2 个磷矿石标准物质 (编号 NCSDC79001、NCSDC79002), 定值 14 ~ 15 项; 我国 1984 年原化工部研制的 3 个磷矿石标准物质 (编号 GBW07210、GBW07211、GBW07212), 定值磷等 13 ~ 15 项(P_2O_5 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 F 、 CO_2 、 SrO 、 I 、 TS)。英国研制的 NCSDC79001 和 NCSDC79002 标准物质的定值组分及含量等同于我国的 GBW07210、GBW07211。这些磷矿石标准物质的共同点是研制年代久远, 很多都已没有库存或库存不多, 定值元素主要是磷等主量元素, 而稀土元素和微量元素几乎都没有定值。欧洲经济共同体研制的 BCR032 虽有少数微量元素定值, 但没有稀土元素的定值, 且国外标准物质价格昂

收稿日期: 2017 – 05 – 17; 修回日期: 2017 – 09 – 08; 接受日期: 2017 – 10 – 20

基金项目: 中国地质调查局矿评专项 (12120113022200)

作者简介: 曾美云, 硕士, 高级工程师, 从事岩矿测试及标准化研究工作。E-mail: ld_2002@ sina. com。

贵,不利于我国实验室实际应用。

显然,现有的磷矿石标准物质无法满足当前我国磷矿资源分析需求。本文在河北张家口钒山磷矿、贵州织金新华磷矿、云南昆阳磷矿、湖北神农架火炼坡磷矿4个典型矿区采集样品,其中张家口钒山磷矿和织金新华磷矿为含稀土的磷矿,严格按照国家一级标准物质技术规范开展磷矿石标准物质研制工作。这4个磷矿石标准物质的磷含量覆盖4个品位级别,形成了一个从边界品位、工业品位到磷精矿较为完整的含量系列,定值元素包括造岩元素、稀土元素和痕量元素在内共37项,可为磷矿的勘查、评价和综合利用开发中磷矿石样品分析提供计量基础,也可用于日常分析质量监控。

1 标准物质候选物的采集与制备

1.1 候选物的来源与特征

根据我国磷矿资源情况^[4,11],磷矿床主要为沉积磷块岩型、变质磷灰岩型、岩浆岩磷灰石型三种,次生磷矿床、鸟粪型矿床次之。其中,沉积型磷矿占全国总量的85%,矿床规模大,品位高,是目前开发利用的主要对象;变质型和岩浆岩型磷矿占14.6%,这两类磷矿床规模较小,品位低,但矿石易选,绝大多数在综合开采利用^[12-15];鸟粪型磷矿及其他类型占0.4%。沉积性磷矿主要分布在扬子地区的贵州、云南、四川、湖北、湖南、陕西;变质型磷矿主要分布在华北地区的河北北部、辽宁、吉林、江苏、安徽、湖北等地;岩浆岩型磷矿主要分布在华北地区的河北、内蒙古、辽宁、山东。基于此,本研究采集了贵州开阳、织金磷矿,云南昆阳、安宁磷矿,湖北宜昌樟村坪、杉树垭、栗西、神农架,湖北大悟,河北张家口几

大典型磷矿区60个磷矿石小样进行测试,通过测试结果最终确定磷矿石标准物质候选物的采集地点为贵州织金新华、云南昆阳、湖北神农架火炼坡、河北矾山四个典型磷矿区,确定了4个品位级别的候选物(编号为G-1、G-2、G-3和G-4),分别为3个沉积型磷块岩、1个岩浆岩型,其中2个富含稀土。每个候选物样品约170~200 kg。对采集的4个磷矿石标准物质候选物进行岩矿鉴定,矿物组成和结构特征见表1。

1.2 候选物的制备

将采集的样品中的外来杂质如草皮、木屑、包装材料碎片等清理除去,用铁锤打碎至10 cm以下,并采选一些样品进行岩矿鉴定。余下的样品用颚式破碎机粉碎(小于2 mm)。然后将样品置于120℃烘箱内干燥24 h,烘干、灭活。将烘干的样品转入200 kg高铝瓷球磨机内进行研磨和混匀,研磨和混匀同时完成,研磨时间不少于72 h;研磨直至样品粒度小于200目达到99%以上。加工后的样品在出料的同时分取若干小瓶,供均匀性初检之需,分取样品贯穿于出料的全过程,样品经均匀性初检合格后,分装成每瓶70 g的塑料瓶包装。粉碎后的4个磷矿石样品经激光粒度分析仪(BT-9300S型)进行分析,检测结果(表2)表明:粒径<74 μm的含量达到99%以上,符合国家一级标准物质技术规范的要求。

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

本次磷矿石标准物质均匀性检验的子样,是从出料的全过程中随机抽取的,每个样品抽取样数25瓶,每瓶质量约70 g,每瓶称2份进行分析(N=50)。

表1 样品矿物组成和结构特征

Table 1 Mineral composition and structural characteristics of the samples

样品编号	采样地点	岩性描述	矿物组成	P ₂ O ₅ 品位
G-1	河北矾山磷矿区	深灰色条纹状超基性-碱性岩 (岩浆岩型)	磷灰石50%,金属矿物30%,角闪石10%,黑云母5%, 榴石1%,绿泥石少量(金属矿物有:磁铁矿、黄铁矿、 磁黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿)	10%~11% (四级品)
G-2	贵州织金新华 磷矿区	浅灰色块状海相沉积磷块岩 (沉积型)	胶磷矿50%,白云石35%,方解石10%,褐铁矿2%, 石英3%,白云母少量	18%~20% (三级品)
G-3	云南昆阳磷矿区	深灰色层状海相沉积磷块岩 (沉积型)	胶磷矿30%,白云石50%,褐铁矿5%,石英5%, 方解石5%,白云母2%	27%~28% (二级品)
G-4	湖北神农架火炼坡 磷矿区	乳白色层状海相沉积磷块岩 (沉积型)	胶磷矿75%,方解石15%,白云石5%,石英3%, 白云母2%	39%~40% (一级品)

表 2 磷矿石样品粒度分布

Table 2 Grain distribution of phosphate rock samples

样品粒径 (μm)	G-1		G-2		G-3		G-4	
	区间百分 含量(%)	累积百分 含量(%)	区间百分 含量(%)	累积百分 含量(%)	区间百分 含量(%)	累积百分 含量(%)	区间百分 含量(%)	累积百分 含量(%)
1.00~1.30	23.42	23.42	22.51	22.51	19.05	19.05	24.12	24.12
1.30~2.50	14.67	38.09	12.96	35.47	12.59	31.64	13.99	38.11
2.50~5.00	17.99	56.08	13.84	49.31	13.45	45.09	12.78	50.89
5.00~6.50	7.40	63.48	5.72	55.03	5.71	50.8	5.00	55.89
6.50~10.00	11.47	74.95	9.12	64.15	10.22	61.02	8.09	63.98
10.00~13.00	6.17	81.12	5.61	69.76	7.20	68.22	5.25	69.23
13.00~18.00	6.65	87.77	7.34	77.1	9.23	77.45	6.57	75.8
18.00~20.00	1.70	89.47	2.39	79.49	2.99	80.44	2.04	77.84
20.00~23.00	1.75	91.22	3.10	82.59	3.94	84.38	2.55	80.39
23.00~28.00	1.75	92.97	4.28	86.87	5.32	89.7	3.37	83.76
28.00~32.00	1.18	94.15	2.95	89.82	3.30	93.0	2.29	86.05
32.00~38.00	1.89	96.04	3.80	93.62	3.39	96.39	3.05	89.1
38.00~45.00	2.00	98.04	3.33	96.95	2.21	98.6	3.16	92.26
45.00~53.00	1.21	99.25	1.92	98.87	0.94	99.54	2.94	95.2
53.00~63.00	0.57	99.82	0.86	99.73	0.38	99.92	2.60	97.8
63.00~75.00	0.15	99.97	0.23	99.96	0.08	100	1.49	99.29

均匀性检验元素的选择考虑了主量元素、稀土元素、微量元素以及难以分解的元素,包括 P_2O_5 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 S 、 F 、 U 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 共 21 项。对主量元素 P_2O_5 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SrO 采用 X 射线荧光光谱熔片法测量,取样量为 0.4 g。对低含量的 TFe_2O_3 、 MnO 采用原子吸收光谱法测量。 U 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 采用电感耦合等离子体质谱法测量,取样量为 0.1 g。 F 采用离子选择性电极法测量, S 采用燃烧法测量,取样量为 0.3~0.5 g。

均匀性检验采用方差分析 F 检验法和测试结果的相对标准偏差对标准物质的均匀性作出评价^[16-18],均匀性检验结果见表 3。从 4 个候选物的检验结果可以看出,大部分主量元素的相对标准偏差小于 3%,微量元素的相对标准偏差小于 5%,说明 21 个指标的分析方法精密度较高。经单因素方差检验,4 个标准物质候选物中 21 项元素的 F 实测值均小于 F 临界值 $F_{0.05}(24,25)=1.96$,说明组内和组间分析结果无明显差异,综合判断样品的均匀性良好。

2.2 稳定性检验

2.2.1 短期稳定性

每个磷矿石标准物质随机抽取 2 个最小包装单

元的样品分别在 50℃ 和 -18℃ 温度条件下保存,常温下振荡器上振荡模拟运输过程中的颠簸情况,分别在 1、3、5、7 天定期取样分析,试验后的样品每个取 2 份进行分析。对样品中 P_2O_5 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 S 、 F 、 U 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 共 21 项进行测试,分析方法同均匀性检验。短期稳定性检验参照 JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》采用直线拟合法,21 个元素直线拟合斜率 $|b_1| < t_{0.05} \cdot S(b_1)$,各组分无方向性变化和统计学上的明显差异,表明磷矿石样品各元素是稳定的。

2.2.2 长期稳定性

本次研制的系列磷矿石标准物质的长期稳定性按照“先密后疏”原则在 0、1、3、6、12 个月时定期取样分析,每个磷矿石标准物质随机抽取 2 瓶样品,每瓶称取 2 份进行分析。对样品中 P_2O_5 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 S 、 F 、 U 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Y 共 21 项进行测试。主量元素采用经典化学分析法测定,微量元素和稀土元素采用电感耦合等离子体质谱法测定, F 采用离子选择性电极法测定, S 采用燃烧法测定。长期稳定性检验采用直线拟合的斜率均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \cdot S(b_1)$,未观测到不稳定性(表 4),表明在 12 个月内 4 个磷矿石候选物的特性量值具有良好的稳定性。

表 3 均匀性检验结果

Table 3 Analytical results of the homogeneity test

元素	G-1			G-2			G-3			G-4		
	含量测定	RSD	<i>F</i>	含量测定	RSD	<i>F</i>	含量测定	RSD	<i>F</i>	含量测定	RSD	<i>F</i>
	平均值	(%)		平均值	(%)		平均值	(%)		平均值	(%)	
P ₂ O ₅ *	10.5	0.64	1.03	18.6	0.67	1.00	27.5	0.62	1.01	39.5	0.77	1.00
SiO ₂ *	29.7	0.84	1.01	2.95	1.21	1.01	11.1	1.00	1.02	1.62	2.54	1.15
TFe ₂ O ₃ *	15.3	0.93	1.16	0.676	2.02	1.06	0.525	1.84	1.19	0.195	2.11	1.34
CaO*	24.3	0.63	1.08	40.6	0.70	1.00	43.4	0.45	1.00	54.0	0.69	1.03
MgO*	6.78	1.12	1.08	10.1	1.08	1.00	3.41	1.09	1.04	0.444	1.09	1.10
TiO ₂ *	1.80	0.73	1.34	0.022	4.77	1.50	0.040	2.58	1.42	0.080	1.69	1.35
MnO*	0.151	1.21	1.12	0.066	1.97	1.33	0.035	1.57	1.15	0.002	3.77	1.12
K ₂ O*	2.52	1.01	1.06	0.096	1.71	1.03	0.488	1.75	1.11	0.165	1.08	1.51
Na ₂ O*	0.435	1.53	1.19	0.096	1.65	1.83	0.279	2.22	1.03	0.100	1.57	1.57
SrO*	0.253	1.36	1.09	0.054	3.23	1.19	0.095	1.22	1.25	0.054	1.47	1.21
S*	0.472	1.52	1.27	0.045	2.48	1.46	0.130	2.57	1.39	0.047	4.02	1.26
F*	0.557	2.16	1.01	1.83	1.99	1.09	2.59	2.08	1.08	3.09	1.66	1.14
U	2.00	4.66	1.20	11.8	3.26	1.02	15.4	2.02	1.04	6.16	1.57	1.02
La	224	2.98	1.03	192	2.04	1.00	49.0	2.51	1.00	16.6	3.36	1.01
Ce	518	2.74	1.01	102	2.10	1.02	39.9	3.97	1.00	13.2	3.76	1.00
Pr	72.9	2.55	1.01	31.3	2.59	1.00	8.12	2.94	1.01	2.57	4.11	1.01
Nd	335	1.54	1.03	136	2.15	1.04	32.7	2.77	1.01	11.5	4.13	1.01
Sm	59.6	4.08	1.02	25.5	3.30	1.03	5.96	3.93	1.03	2.10	2.91	1.02
Gd	41.2	4.79	1.02	27.1	4.06	1.01	7.13	3.85	0.80	2.11	2.20	1.02
Dy	18.9	3.68	1.11	26.4	3.79	1.03	7.32	3.65	1.07	1.93	3.43	1.01
Y	65.9	4.02	1.01	298	2.84	1.02	90.5	2.07	1.01	15.0	3.06	1.01

注:表中带“*”成分的测定平均值单位为 10⁻²,其他成分的测定平均值单位为 10⁻⁶。

表 4 长期稳定性检验结果

Table 4 Analytical results of the long-term stability test

元素	G-1			G-2			G-3			G-4		
	平均值	<i>b</i> ₁	<i>t</i> _{0.05×s} (<i>b</i> ₁)	平均值	<i>b</i> ₁	<i>t</i> _{0.05×s} (<i>b</i> ₁)	平均值	<i>b</i> ₁	<i>t</i> _{0.05×s} (<i>b</i> ₁)	平均值	<i>b</i> ₁	<i>t</i> _{0.05×s} (<i>b</i> ₁)
P ₂ O ₅ *	10.6	0.0013	0.0072	18.6	0.0012	0.0013	27.5	0.0004	0.0135	39.5	0.0008	0.0110
SiO ₂ *	29.7	-0.0038	0.0131	2.82	0.0004	0.0101	11.1	0.0001	0.0096	1.59	0.0018	0.0031
TFe ₂ O ₃ *	15.1	0.0031	0.0137	0.689	-0.0007	0.0012	0.559	-0.0001	0.0015	0.165	0.0002	0.0004
CaO*	24.1	-0.0030	0.0090	40.8	0.0028	0.0182	43.5	0.0001	0.0035	54.1	0.0060	0.0222
MgO*	6.61	-0.00004	0.0065	10.1	-0.0009	0.0113	3.42	0.0012	0.0030	0.447	-0.0001	0.0006
TiO ₂ *	1.79	-0.0004	0.0017	0.022	0.0001	0.0003	0.041	0.00007	0.0004	0.081	0.00018	0.00019
MnO*	0.143	0.0001	0.0004	0.065	0.0001	0.0001	0.036	-0.00001	0.0001	0.002	-0.00002	0.00004
K ₂ O*	2.53	-0.00001	0.0037	0.099	0.00005	0.0001	0.479	-0.0008	0.0015	0.172	0.0001	0.0002
Na ₂ O*	0.431	0.0005	0.0010	0.093	-0.00001	0.0002	0.274	0.0003	0.0009	0.1	-0.0001	0.0003
SrO*	0.255	0.00012	0.00014	0.054	0.00001	0.0001	0.096	0.00004	0.0002	0.054	0.0001	0.0002
S*	0.454	-0.0007	0.0033	0.04	0.0002	0.0003	0.138	0.0005	0.0018	0.048	0.0002	0.0004
F*	0.58	-0.0002	0.0008	1.78	0.0023	0.0044	2.53	0.0016	0.0093	3.13	0.0051	0.0104
U	2.19	-0.0001	0.0044	11.7	0.0058	0.0336	15.6	-0.0003	0.0014	6.09	0.0001	0.0029
La	224	0.1390	0.2622	191	0.1094	0.1862	49.3	0.0900	0.1412	16.6	0.0101	0.0162
Ce	526	0.1347	0.3563	103	-0.0322	0.1004	40.2	-0.0694	0.1014	13.6	-0.0116	0.0127
Pr	73.6	0.0264	0.0514	30.4	0.0113	0.0586	8.1	-0.0022	0.0178	2.57	0.0035	0.0078
Nd	337	0.0381	0.2649	136	-0.0622	0.0880	33.3	0.0057	0.0331	11.6	0.0123	0.0296
Sm	57.3	-0.0216	0.1476	24.2	-0.0001	0.0311	6.1	0.0012	0.0137	2.09	-0.0002	0.0033
Gd	41.5	-0.0086	0.0945	28.4	-0.0243	0.0857	7.17	-0.0006	0.0238	2.02	0.0005	0.0016
Dy	19.2	-0.0125	0.0577	27.4	-0.0390	0.0618	7.49	0.0066	0.0261	1.95	0.0008	0.0059
Y	64.6	0.0486	0.1238	294	0.0354	0.1979	90.7	-0.1026	0.1669	14.7	-0.0177	0.0544

注:表中带“*”成分的测定平均值单位为 10⁻²,其他成分的测定平均值单位为 10⁻⁶。

3 定值分析及不确定度评定

3.1 定值方法

根据国家一级标准物质技术规范,本次磷矿石研制工作共邀请了我国 11 家通过国家计量认证或国家实验室认可的实验室协作定值,参加定值的单位有:国家地质实验测试中心、河南省岩石矿物测试中心、中国有色桂林矿产地质研究院、山东省地质科学研究院、青海地质矿产测试应用中心、中国地质科学院矿产综合利用研究所、安徽省地质实验研究所、湖北省地质实验研究所、陕西省地质矿产研究所、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、国土资源部中南矿产资源监督检测中心。

定值方法选用准确、可靠的分析方法,各元素所采用的分析方法列于表 5。主要成矿元素和主成分的测定以重量法、容量法等经典化学分析方法为主,微量元素的测定主要选用灵敏度高、干扰小的火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等方法。

表 5 磷矿石各元素定值分析方法

Table 5 Analytical methods of elements in phosphate rock samples

元素	分析方法	元素	分析方法
La	ICP-MS	SiO ₂	GR,COV,COL,ICP-OES
Ce	ICP-MS	Al ₂ O ₃	COV,COL,ICP-OES
Pr	ICP-MS	TFe ₂ O ₃	COV,COL,ICP-OES,FAAS
Nd	ICP-MS	MgO	COV,ICP-OES,FAAS
Sm	ICP-MS	CaO	COV,ICP-OES
Eu	ICP-MS	Na ₂ O	ICP-OES,FAAS
Gd	ICP-MS	K ₂ O	ICP-OES,FAAS
Tb	ICP-MS	TiO ₂	ICP-OES,COL
Dy	ICP-MS	MnO	ICP-MS,ICP-OES,FAAS
Ho	ICP-MS	P ₂ O ₅	GR,COV,COL,ICP-OES
Er	ICP-MS	SrO	ICP-MS,ICP-OES
Tm	ICP-MS	BaO	ICP-MS,ICP-OES
Yb	ICP-MS	V	ICP-MS,ICP-OES
Lu	ICP-MS	Cd	ICP-MS,GAAS
Y	ICP-MS	Pb	ICP-MS,ICP-OES
I	ICP-MS,COL	U	ICP-MS,ICP-OES
As	AFS	F	ISE,IC
Cr	ICP-MS,ICP-OES	CO ₂	COV,CS
S	COV,GR,CS		

注:ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法;FAAS—火焰原子吸收光谱法;GAAS—石墨炉原子吸收光谱法;AFS—原子荧光光谱法;XRF—X 射线荧光光谱法;CS—高频红外吸收光谱法;COL—比色法;COV—容量法;GR—重量法;ISE—离子选择电极法;IC—离子色谱法。

3.2 数据的统计处理

原始数据先作初步汇总,再从技术方法上审核原始数据,剔除粗大误差及测试精度差的数据;对于有明显系统偏倚或精度差的数据组,提请有关实验室进行复核或予以剔除。复核后的数据按照 JJF 1343—2012 要求对各实验室数据进行 Cochran 检验,剔除有显著性差异的数据组(离群值不参与后续的统计处理),再采用 Grubbs 法和 Dixon 法检验,即先对每一组数据进行单元内的 Grubbs 法和 Dixon 法检验,剔除离群值。剔除离群值后的每个实验室平均值组成一组新的数据,然后进行平均值的 Grubbs 法和 Dixon 法检验,剔除离群数组,采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态分布检验。

3.3 标准值的认定

当数据为正态分布或近似正态分布时,以算术平均值为最佳估计值,当数据集属偏态分布时以中位值为最佳估计值。本次研制的 4 个磷矿石标准物质平均值全部为正态分布,以算术平均值为最佳估计值。数据组数少于 8 个,不少于 6 个,方法精度低、不确定度较大的组分定为参考值,参考值数据带括号表示。

3.4 不确定度评定

地质标准物质不确定的评定一直都属于探讨的问题^[19-21],表达也不尽统一,我国标准物质证书中大都只给出标准偏差和数据供使用者估计不确定度作参考。本次磷矿石标准物质研制过程中,不确定的评定采用 JJF 1343—2012 推荐的标准值的不确定度评定方法,各元素的不确定度主要由其稳定性不确定度(u_s)、均匀性不确定度(u_{bb})和定值不确定度(u_{char})三部分构成。合成标准不确定度(u_{CRM})为:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_s^2 + u_{bb}^2 + u_{char}^2}$$

使用扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$,表示最终不确定度值($k = 2$,对应置信概率 95%)。数字修约采用“只入不舍”规则。地质标准物质定值组分多,受工作量和分析方法精密度的限制,通常只选择有代表性的组分进行均匀性和稳定性检验^[22]。本次定值组分共 37 项,未做均匀性和稳定性检验的组分的不确定度估算从已做均匀性和稳定性检验的项目中选择含量相近、性质相似的元素计算相对不确定度比例,换算成该元素的不确定度。本批标准物质的标准值和不确定度列于表 6,其中样品 G-2 的 S 和 G-4 的 CO₂因有效数据数组数较少,G-4 的 Cd 元素因含量太低,低于方法检出限,这三个指标定为参考值(表 6 中带 * 成分的标准值单位为 10⁻²,其他元素的标准值单位为 10⁻⁶。带括号的认定值为参考值)。

表6 磷矿石标准物质的标准值及扩展不确定度
Table 6 Certified values and expanded uncertainty of the phosphate rock standard samples

元素	标准值与扩展不确定度			
	G-1	G-2	G-3	G-4
P ₂ O ₅ *	10.57 ± 0.12	18.91 ± 0.10	27.78 ± 0.16	39.40 ± 0.22
SiO ₂ *	29.70 ± 0.20	2.92 ± 0.13	10.64 ± 0.20	1.55 ± 0.07
TFe ₂ O ₃ *	15.32 ± 0.18	0.705 ± 0.015	0.548 ± 0.019	0.180 ± 0.01
CaO *	24.13 ± 0.2	41.41 ± 0.28	43.50 ± 0.05	53.27 ± 0.40
MgO *	6.68 ± 0.1	10.10 ± 0.14	3.49 ± 0.07	0.437 ± 0.009
Al ₂ O ₃ *	5.58 ± 0.14	0.293 ± 0.005	1.33 ± 0.04	0.685 ± 0.015
K ₂ O *	2.49 ± 0.05	0.099 ± 0.003	0.513 ± 0.017	0.156 ± 0.007
Na ₂ O *	0.427 ± 0.016	0.096 ± 0.006	0.283 ± 0.011	0.111 ± 0.006
TiO ₂ *	1.79 ± 0.03	0.022 ± 0.004	0.042 ± 0.005	0.079 ± 0.004
MnO *	0.148 ± 0.005	0.069 ± 0.003	0.034 ± 0.002	0.002 ± 0.001
F *	0.569 ± 0.018	1.78 ± 0.07	2.64 ± 0.13	3.24 ± 0.19
S *	0.438 ± 0.040	-0.043	0.150 ± 0.024	0.046 ± 0.008
CO ₂ *	0.717 ± 0.040	23.42 ± 0.40	8.48 ± 0.11	-1.53
SiO *	0.252 ± 0.005	0.055 ± 0.002	0.091 ± 0.003	0.056 ± 0.002
As	0.58 ± 0.06	12.2 ± 0.5	12.4 ± 0.5	1.72 ± 0.15
Cr	28.5 ± 1.3	7.50 ± 0.80	23.7 ± 0.9	20.4 ± 1.6
I	0.27 ± 0.02	1.80 ± 0.22	22.1 ± 0.8	0.94 ± 0.16
BaO	1024 ± 9	979 ± 10	951 ± 13	29.7 ± 1.2
V	331 ± 12	7.83 ± 0.29	17.4 ± 0.5	16.2 ± 0.4
Cd	0.29 ± 0.03	0.28 ± 0.03	0.13 ± 0.01	-0.023
Pb	37.5 ± 1.7	283 ± 9	58.3 ± 1.9	6.48 ± 0.50
U	2.17 ± 0.13	12.3 ± 0.4	16.3 ± 0.5	6.51 ± 0.18
La	224 ± 6	189 ± 3	49.7 ± 1.9	16.3 ± 0.6
Ce	511 ± 10	106 ± 2	43.2 ± 1.5	13.4 ± 0.5
Pr	72.8 ± 1.0	31.9 ± 0.7	7.75 ± 0.23	2.55 ± 0.10
Nd	333 ± 5	139 ± 3	33.6 ± 1.0	11.3 ± 0.5
Sm	59.6 ± 2.0	24.8 ± 0.7	5.89 ± 0.19	2.15 ± 0.06
Eu	14.6 ± 0.7	5.69 ± 0.14	1.30 ± 0.07	0.93 ± 0.04
Gd	41.3 ± 1.5	27.3 ± 1.2	7.10 ± 0.40	2.13 ± 0.03
Tb	4.72 ± 0.27	4.50 ± 0.22	1.16 ± 0.07	0.35 ± 0.02
Dy	19.3 ± 1.1	26.6 ± 1.3	7.35 ± 0.40	1.94 ± 0.10
Ho	2.67 ± 0.14	5.60 ± 0.22	1.71 ± 0.10	0.39 ± 0.03
Er	5.97 ± 0.04	15.0 ± 0.6	4.79 ± 0.20	1.02 ± 0.06
Tm	0.64 ± 0.04	1.92 ± 0.08	0.63 ± 0.03	0.15 ± 0.01
Yb	3.35 ± 0.12	9.36 ± 0.40	3.13 ± 0.15	0.74 ± 0.05
Lu	0.43 ± 0.03	1.13 ± 0.06	0.40 ± 0.02	0.094 ± 0.007
Y	67.1 ± 2.0	297 ± 7	94.2 ± 2.0	15.5 ± 0.7

3.5 标准物质的溯源性

为控制主要误差源,尽可能减少误差,本标准物质研制工作主要采取了如下具体措施保证其溯源性:①用作校正曲线的标准溶液由标准物质或基准物质配制,可溯源到测量国际单位制。②所使用的仪器设备及计量器具按国家计量部门有关规定进行检定或校准,确保量值准确、可靠,可溯源到国家标准。③所选用的定值分析方法是经实践经验证明为成熟的、准确的、可靠的方法。④保证分析试剂和水的高纯度,每次分析进行空白试验,减空白和背景校正正确、合理。⑤各单位进行定值测试过程中,采用

国家一级标准物质(GBW07210、GBW07211、GBW07212、GBW07105)进行质量监控,确保数据结果的可靠性。⑥所有参加定值的单位都要求通过国家级计量认证或认可,并多次参加过标准物质定值工作,具有丰富的标准物质定值经验,组织有经验的分析者承担定值分析,保证分析质量。

4 结论

本次研制的标准物质在研制过程中严格按照ISO 导则 35 和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的要求执行。所研制的磷矿石标准物质定值组分多,包括造岩元素及成矿元素、具矿评意义的微量元素、可综合利用的稀土元素共 37 项;磷含量范围为 10.57% ~ 39.40%,覆盖 4 个品位级别,且稀土元素含量较高,形成一个完整的系列,可满足不同使用者的需求。采用 11 家实验室联合定值的方式,将经典的化学分析方法与现代仪器分析技术相结合,保证了分析结果的准确、可靠。

目前现有的磷矿石标准物质的不确定度仅仅是定值部分不确定度,而本文研制的标准物质的不确定度使用扩展不确定度并充分考虑了由均匀性和稳定性引入的不确定度,不确定度评价更全面、客观、科学,该评定方法对于其他标准物质的不确定度评定有一定的借鉴作用。该批标准物质与国内外现有磷矿石标准物质比较,具有定值元素种类多、含量范围宽的特点,其主要技术特性如定值方法、定值准确度、稳定性等达到同类标准物质水平。可用于实验室日常测试质量监控、仪器校准和方法准确度评价,为磷矿产品的分析测试、储量评估和综合开发利用提供技术支撑。

5 参考文献

[1] 温婧. 中国磷矿资源类型和潜力分析[D]. 北京:中国地质大学(北京),2011.
Wen J. The Type and Potential Analysis of Phosphorite Resources in China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2011.

[2] Steiner G, Geissler B, Watson I, et al. Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 235 - 245.

[3] 张苏江, 夏浩东, 唐文龙, 等. 中国磷矿资源现状分析及可持续发展建议[J]. 中国矿业, 2014, 23(2): 8 - 13.
Zhang S J, Xia H D, Tang W L, et al. Current status and sustainable development of phosphorite resources in

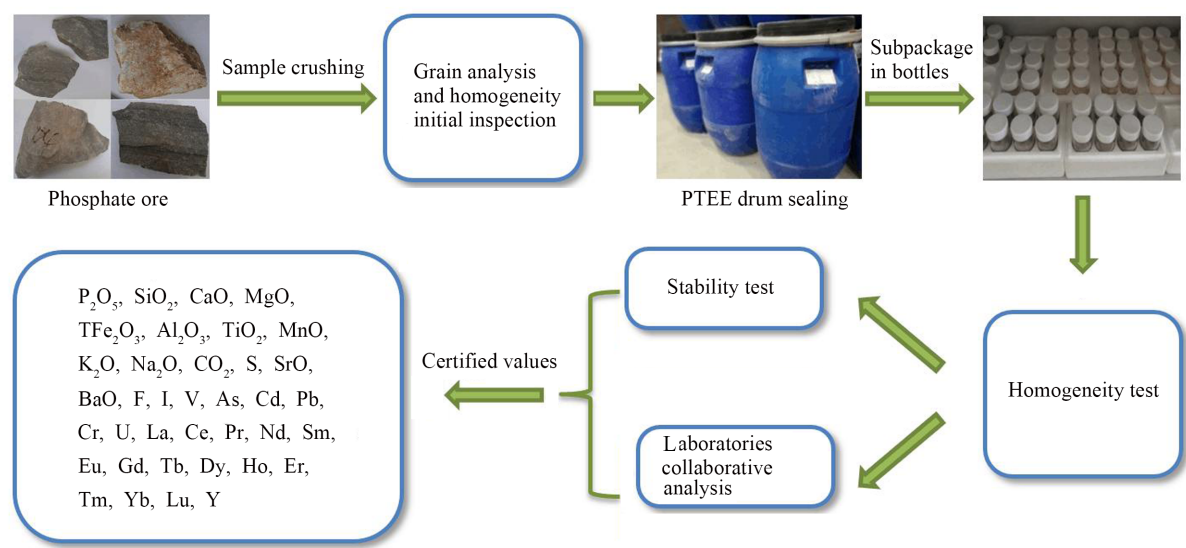
- China[J]. China Mining Magazine,2014,23(2):8-13.
- [4] 韩豫川,夏学惠,肖荣阁,等. 中国磷矿床[M]. 北京:地质出版社,2012.
Han Y C, Xia X H, Xiao R G, et al. Chinese Phosphate Deposit[M]. Beijing:Geological Publishing House,2012.
- [5] 靳利飞,周海东. 中国磷矿资源开发利用形势分析及可持续发展对策研究[J]. 中国人口·资源与环境,2016,26(5):417-420.
Jin L F, Zhou H D. Research on exploitation and utilization and sustainable development of phosphate resources in China[J]. China Population, Resources and Environment,2016,26(5):417-420.
- [6] 鄢正华. 我国磷矿资源开发利用综述[J]. 矿冶,2011,20(3):21-25.
Yan Z H. Review of development and utilization of phosphate resources in China[J]. Mining Metallurgy, 2011,20(3):21-25.
- [7] 李维,高辉,罗英杰,等. 国内外磷矿资源利用现状、趋势分析及对策建议[J]. 中国矿业,2015,24(6):6-10.
Li W, Gao H, Luo Y J, et al. Status, trends and suggestions of phosphorus ore resources at home and abroad [J]. China Mining Magazine,2015,24(6):6-10.
- [8] 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.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. Advances in preparing techniques for geochemical reference materials in China[J]. Geological Bulletin of China,2010,29(7):1090-1104.
- [9] Jochum K P, Weis U, Schwager B, et al. Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2016,40(3):333-350.
- [10] Weis U, Schwager B, Nohl U, et al. Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2015 [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(4):599-601.
- [11] 张苏江,易锦俊,孔令湖,等. 中国磷矿资源现状及磷矿国家级实物地质资料筛选[J]. 无机盐工业,2016,48(2):1-5.
Zhang S J, Yi J J, Kong L H, et al. Current status of phosphorite-ore resources in China and screening for national-class physical geological data of phosphorite [J]. Inorganic Chemicals Industry,2016,48(2):1-5.
- [12] Zhang P. Comprehensive recovery and sustainable development of phosphate resources [J]. Procedia Engineering,2014,83:37-51.
- [13] Ramos S J, Dinali G S, De Carvalho T S, et al. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases [J]. Journal of Geochemical Exploration,2016,168:177-186.
- [14] 冯安生,曹飞,吕振福. 我国磷矿资源综合利用水平调查与评价[J]. 矿产保护与利用,2017(2):13-17.
Feng A S, Cao F, Lü Z F. Investigation and evaluation of comprehensive utilization level of phosphate ore resources in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2017(2):13-17.
- [15] 田侠. 我国磷矿资源综合评价与政策建议[J]. 中国国土资源经济,2016,29(8):29-31.
Tian X. Comprehensive evaluation and policy recommendation on mining resource of phosphorus in China[J]. Natural Resource Economics of China,2016,29(8):29-31.
- [16] Botha A, Ellison S, Linsinger T, et al. Outline for the revision of ISO Guide 35 [J]. Accreditation and Quality Assurance,2013,18:115-118.
- [17] 宋丽华,郝原芳,杨柳,等. 地质标准物质的研制方法[J]. 地质与资源,2013,22(5):419-421.
Song L H, Hao Y F, Yang L, et al. Preparation on method of geochemical reference materials [J]. Geology and Resources,2013,22(5):419-421.
- [18] 袁建,王亚平,许春雪. 湖泊沉积物中磷形态标准物质研制[J]. 岩矿测试,2014,33(6):857-862.
Yuan J, Wang Y P, Xu C X. Preparation of phosphorus speciation reference materials from lake sediments [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(6):857-862.
- [19] 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.
China National Accreditation Board for Laboratories. Guide to Uncertainty Evaluation in Chemistry Analysis [M]. Beijing:Chinese Metrology Press,2002.
- [20] 杨理勤. 常量金标准物质标准值的不确定度评定方法[J]. 黄金,2015,36(9):80-82.
Yang L Q. Discussion about the assessment method of the uncertainty degree of certified values from ore gold reference materials [J]. Gold,2015,36(9):80-82.
- [21] 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.
Zheng C J. Primary investigation for evaluation of uncertainty of geological reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis,2005,24(4):284-286.
- [22] 刘瑱,马玲,时晓露,等. 石英岩化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2014,33(6):849-856.
Liu Z, Ma L, Shi X L, et al. Preparation of quartzite reference materials for chemical composition analysis [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(6):849-856.

Preparation of Phosphate Ore Reference Materials for Chemical Composition Analysis

ZENG Mei-yun, LIU Jin, SHAO Xin, ZOU Di-hua
(Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

Highlights

- The content range of four phosphorus reference materials cover four grade, and the content of rare earth elements is high.
- Certified values of 37 components in phosphorus include major elements, rare earth elements and trace elements.
- The method of certified value, accuracy and uncertainty all achieve the same level of reference materials abroad.



Abstract: For the development and comprehensive utilization of phosphate ore it is not only necessary to analyze the main elements such as phosphorus, but it is also necessary to determine accurately the rare earth, trace and other elements. Phosphate Ore Reference Materials (PORMs) with numbers of components and suitable contents can be used for quality control during analysis. However, available PORMs in China and abroad do not meet the requirements in terms of the element contents and the content range. Four different types of PORMs have been developed and are described in this study. The samples of phosphate ores were collected from the Zhangjiakou Fanshan phosphate mine in Hebei province, Xinhua phosphate mine in Zhijin of Guizhou Province, Kunyang phosphate mine in Yunnan Province, and Huolian phosphate mine in Shennongjia of Hubei Province. Zhangjiakou Fanshan phosphate mine and Xinhua phosphate mine are rich in rare earth elements (REEs). Four samples were homogeneous and stable. The results from 11 laboratories were combined to confirm certified values and uncertainty of 37 components, which include major elements, REEs, and trace elements. Three components were taken as reference values and the rest were characterized as certified values. The four PORMs cover a complete content series from cut-off grade, production-grade, to phosphate concentrate with P₂O₅ contents of 10.57%, 18.91%, 27.78% and 39.40%, respectively, and the total REEs contents of 0.16%, 0.11%, 0.032% and 0.0083%, respectively. The developed PORMs meet the requirements for exploration, evaluation, and comprehensive utilization of phosphate ores.

Key words: phosphate ore; reference materials; uniformity; stability; certified values