

文章编号: 0254- 5357(2010)02- 0175- 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

## 重晶石矿石成分分析标准物质研制

冯 静<sup>1</sup>, 王瑞敏<sup>2</sup>, 张激光<sup>2</sup>

(1. 沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032;

2. 国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心, 辽宁 沈阳 110032)

**摘要:** 研制了 7 个重晶石矿石成分分析标准物质。其中, GSO - 1 为铁矿型重晶石, GSO - 2、GSO - 3 为萤石型重晶石, GSO - 4、GSO - 5 为石英型重晶石, GSO - 6 为硫化物型重晶石, GSO - 7 为黏土型重晶石。样品采用陶瓷衬里的球磨机加工, 加工后样品粒度达到  $- 0.074$  mm。采用 X 射线荧光光谱法检验了钡、铜、铅、锌、锆、铝、硅、铁和钙共 9 种元素的均匀性, 并进行振动试验。8 个实验室参加定值工作, 提供了硫酸钡、氧化钡、三氧化硫和锶的 7 个标准值, 全三氧化二铁的 2 个标准值, 氟化钙的 1 个标准值及铜、铅、锌和水溶盐等标准值或参考值。2009 年 4 月, 7 个样品已被国家质量监督检验检疫总局批准为国家一级标准物质, 编号为 GBW 07811 ~ GBW 07817。

**关键词:** 标准物质研制; 重晶石矿石; 成分分析

**中图分类号:** P619. 251 **文献标识码:** A

## Preparation of Certified Reference Barite Ores

FENG Jing<sup>1</sup>, WANG Ruimin<sup>2</sup>, ZHANG Ji-guang<sup>2</sup>

(1. Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, China;

2. Shenyang Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,  
The Ministry of Land and Resources, Shenyang 110032, China)

**Abstract:** Seven certified reference materials of barite ores for chemical component analysis have been developed. GSO-1 is iron-barite, GSO-2 and GSO-3 are fluorite-barite, GSO-4 and GSO-5 are quartz-barite, GSO-6 is sulfide-barite and GSO-7 is clay-barite. Processed by ceramic-lined ball mill, the sample size is  $- 0.074$  mm. The homogeneity test was performed by XRF analysis of Ba, Cu, Pb, Zn, Zr, Al, Si, Fe and Ca. The vibration test was also performed. 8 laboratories participated in the data certification and provided 7 standard values for  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$  and Sr, 2 standard values for  $\text{TFe}_2\text{O}_3$ , 1 standard value for  $\text{CaF}_2$ , as well as the standard or reference values for Cu, Pb, Zn and water-soluble salt. These seven standard reference barite ores were approved as the national primary reference materials (serial number is GBW 07811 ~ GBW 07817) by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China in April 2009.

**Key words:** preparation of certified reference material; barite ore; component analysis

收稿日期: 2009-07-07; 修订日期: 2009-09-20

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助 (1212010560802 - 10)

作者简介: 冯静 (1957 - ), 女, 辽宁沈阳人, 教授级高级工程师, 从事地质实验测试与技术管理、标准物质研制等工作。Email: fengjing818@163.com.

重晶石是一种重要矿产资源,为钡的硫酸盐矿物,其特点是密度大、硬度高、化学性质稳定、不溶于水和酸,是制取碳酸钡、氯化钡、钛酸钡、硫酸钡、硝酸钡、氧化钡等钡化合物和钡的最重要的工业矿物原料;此外,还用作石油、天然气钻井泥浆的加重剂、锌钡白颜料、工业填料以及农药、制革、制焰火等<sup>[1]</sup>。

我国重晶石资源丰富,矿石质量优异,资源总量居世界首位,也是世界上最大的重晶石出口国<sup>[2-4]</sup>。但是,此前我国还没有重晶石矿石成分分析标准物质。重晶石矿石分析标准物质的研制,不仅可为资源勘查、评价和开发中得到的品位数据提供可靠的质量保证,也将在国际贸易中发挥重要的作用。

### 1 原样采集及加工

#### 1.1 原样采集

根据我国重晶石资源的分布及主要成矿类型,选取了 7 个候选原样,分别为:陕西省商洛铁矿区重晶石样品 1 个(GSO - 1)、辽宁省义县萤石型重晶石矿石 2 个(GSO - 2 和 GSO - 3)、湖南省衡阳石英型重晶石矿石 2 个(GSO - 4 和 GSO - 5)、陕西省汉中硫化物型重晶石矿石 1 个(GSO - 6)和辽宁省东港黏土型重晶石矿石 1 个(GSO - 7)。基本涵盖我国重晶石成矿类型。

#### 1.2 原样加工

重晶石矿物密度大、硬度高,样品加工采用陶瓷原料的球磨机。球磨机的衬里和球石均用化学瓷 [ $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 95\%$ ] 特制,质地坚韧,硬度大(略超过 8),磨损小,可减少污染。样品加工流程及样品加工概况见图 1 和表 1。

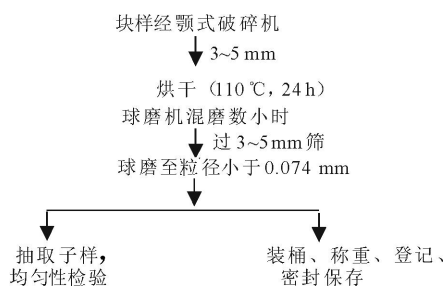


图 1 样品加工流程  
Fig 1 Procedure flow of sample preparation

### 2 均匀性和稳定性检验

#### 2.1 样品加工完成后均匀性检验

标准物质均匀性是标准物质的基本属性,它与样品的特性及加工流程有关。检验标准物质均匀性应以分装最小单元为对象,取样数目由制样质量及分装

最小单元数确定,检验项目取决于标准物质定值组分及样品特性。本批标准物质分装最小单元质量约为 100 g/瓶,分装单元数为 470 ~ 550 个。据此确定抽取 25 个最小单元为均匀性检验样品数,均匀性检验项目根据重晶石分析常规检测项目确定。具体做法是从出料的全过程随机抽取 25 个子样,每个子样制作约 4 g 粉末样片。采用高精度 X 射线荧光光谱法对 Ba、Cu、Pb、Zn、Zr、Al、Si、Fe 和 Ca 共 9 种元素进行平行样品测定。测得的荧光强度用单因素方差分析  $F$  检验及相对标准偏差 (RSD) 判定样品均匀性。由表 2 均匀性检验结果看出,7 个样品的 9 种元素的  $F$  值均小于或等于临界值,而且 RSD 最大值为 1.85%,符合《一级标准物质技术规范》<sup>[5]</sup> 要求,证明本批研制的重晶石矿石成分分析标准物质均匀性良好。

表 1 样品加工概况

Table 1 Brief description of sample processing

样品行业编号	标准物质编号	球磨时间 t/h	比例 / %	制样质量 m / kg
GSO - 1	GBW 07811	39	99.4	53.0
GSO - 2	GBW 07812	36	99.8	48.5
GSO - 3	GBW 07813	39	99.1	52.0
GSO - 4	GBW 07814	41	99.4	54.5
GSO - 5	GBW 07815	38	99.5	55.0
GSO - 6	GBW 07816	40	99.5	52.0
GSO - 7	GBW 07817	43	98.2	47.0

粒度小于 0.074 mm 所占的比例。

表 2 标准物质均匀性检验

Table 2 Homogeneity test of standard reference materials

标准物质 编号	项目	荧光强度								
		Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb	Si	Zn	Zr
GBW 07811	组间平均值	12.5	151	0.60	0.87	626	1.91	82.8	1.65	16.4
	RSD / %	1.64	1.18	1.70	1.41	1.22	0.36	1.43	1.06	0.65
	F	0.68	1.27	0.76	0.77	1.75	0.86	0.74	1.02	0.75
GBW 07812	组间平均值	1.45	243	0.72	0.60	0.26	2.38	0.89	2.00	8.26
	RSD / %	1.85	0.25	1.76	0.71	1.68	0.49	1.79	1.57	0.35
	F	0.72	1.14	0.96	0.75	0.67	1.37	0.81	0.91	1.03
GBW 07813	组间平均值	26.9	117	141	0.58	10.2	2.60	467	2.10	8.98
	RSD / %	1.75	1.55	0.99	1.22	1.24	0.51	1.52	0.88	0.64
	F	1.32	1.26	1.70	1.21	0.45	0.70	0.73	1.16	1.19
GBW 07814	组间平均值	6.40	222	0.52	0.79	2.08	2.57	82.8	2.05	45.7
	RSD / %	1.75	0.39	1.69	0.63	1.74	0.39	1.31	0.55	0.32
	F	1.40	0.68	0.68	0.57	0.92	0.89	0.69	0.75	0.69
GBW 07815	组间平均值	15.2	187	1.03	1.11	5.58	2.74	274	2.26	49.6
	RSD / %	0.92	0.56	1.00	0.98	1.06	0.53	1.44	0.69	0.55
	F	1.42	1.10	1.86	1.06	1.13	1.22	1.02	1.62	1.23
GBW 07816	组间平均值	143	67.8	14.2	7.48	257	38.9	493	576	10.4
	RSD / %	1.33	0.57	0.64	0.47	0.69	0.36	1.56	0.28	0.36
	F	1.67	1.17	1.25	0.69	1.68	1.41	1.10	0.56	1.09
GBW 07817	组间平均值	226	122	7.32	0.62	5.68	2.90	466	2.59	12.2
	RSD / %	0.57	0.49	1.41	1.06	1.04	0.45	1.02	0.78	1.11
	F	1.66	1.25	1.52	1.87	1.15	1.83	1.30	1.00	1.28

$$F_{0.05(24, 25)} = 1.96$$

### 2.2 振动试验

标准物质的使用面对各地用户。由于 BaSO<sub>4</sub> 密度大,样品在运输过程中的颠簸能否影响其均匀性,值得关注,为此进行振动试验。将各矿样最小包装 100 g 瓶密封后,于二、三级公路上行驶 600 km 后取回。分 11 层,每层取一个样品制成 4 g 粉末样片。按照样品加工后均匀性检验方法进行。由表 3 结果看出,7 个样品中 9 个元素的 F 值均小于临界值,RSD 最大为 1.92%,说明本批研制的重晶石矿石成分分析标准物质在运输过程中其均匀性不受振动的影响。

表 3 振动对标准物质均匀性的影响

Table 3 Effect of vibration on homogeneity of the standard materials

标准物质 编号	项目	荧光强度									
		Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb	Si	Zn	Zr	
GBW 07811	组间平均值	10.4	136	0.52	1.90	1687	2.57	69.9	1.60	18.1	
	RSD/%	1.08	1.19	1.43	1.24	0.87	0.72	1.18	1.30	0.58	
	F	1.12	1.25	0.98	1.22	0.87	2.16	0.97	2.01	0.36	
GBW 07812	组间平均值	1.20	236	0.67	1.53	0.88	3.09	0.48	1.91	9.90	
	RSD/%	1.70	0.32	1.22	1.44	1.92	0.36	1.58	0.99	0.62	
	F	0.93	1.21	1.23	1.28	1.01	1.11	1.23	1.91	0.90	
GBW 07813	组间平均值	21.1	116	136	1.53	27.5	4.43	318	2.02	11.0	
	RSD/%	1.72	0.78	0.53	1.79	1.30	0.54	0.45	0.73	0.48	
	F	1.45	1.07	1.60	1.45	0.73	0.90	1.29	1.73	0.98	
GBW 07814	组间平均值	5.00	218	0.48	1.81	5.80	3.25	52.9	1.92	49.7	
	RSD/%	1.71	0.36	1.42	1.44	1.38	0.26	1.16	0.79	0.41	
	F	1.01	1.12	1.99	0.83	2.38	1.44	1.48	1.69	0.762	
GBW 07815	组间平均值	11.6	181	1.01	2.44	15.9	3.47	212	2.12	53.9	
	RSD/%	1.64	0.67	1.11	0.95	1.10	0.33	0.95	1.08	0.48	
	F	2.17	1.46	1.99	1.55	0.98	1.45	1.56	1.62	0.79	
GBW 07816	组间平均值	106	63.8	12.8	14.4	671	44.7	381	565	12.6	
	RSD/%	1.24	1.13	0.86	1.20	0.90	0.32	0.75	0.14	0.53	
	F	0.83	0.91	1.14	1.22	1.76	1.04	1.36	0.62	1.00	
GBW 07817	组间平均值	179	118	6.83	1.66	16.6	3.59	369	2.51	14.8	
	RSD/%	0.23	0.97	1.01	1.18	1.31	0.33	0.64	0.76	0.62	
	F	1.99	0.96	1.61	1.17	1.62	1.29	1.15	1.61	1.13	

$F_{0.05(10,11)} = 2.91$

### 2.3 稳定性检验

按照《一级标准物质技术规范》<sup>[5]</sup>对标准物质的稳定性要求,从 2005 年 12 月至 2008 年 6 月,用同一种方法、同一台仪器、同样的测定条件,对 BaSO<sub>4</sub> + SrSO<sub>4</sub> 含量、SO<sub>3</sub> 和 CaF<sub>2</sub> 进行 6 次监测。用平均值一致性检验法评价重晶石标准物质的稳定性。结果表明,本批标准物质稳定性良好,至少可保存至 2012 年。

## 3 数据统计处理

### 3.1 定值分析

#### 3.1.1 定值组分的确定

按照重晶石常规分析项目、候选物的岩性以及研

究经费情况,确定的 10 个定值组分或元素有 BaSO<sub>4</sub>、BaO、SO<sub>3</sub>、Sr、Cu、Pb、Zn、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> 及水溶盐。

#### 3.1.2 定值及数理统计

重晶石矿石成分分析标准物质的定值是由 8 个实验室合作完成。研制单位:国土资源部东北矿产资源监督检测中心(沈阳地质矿产研究所);参加合作实验室:国家地质实验测试中心、国土资源部成都矿产资源监督检测中心、国土资源部济南矿产资源监督检测中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心、国土资源部武汉矿产资源监督检测中心、中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所测试中心。大多数定值项目选用的定值方法均是两种或两种以上,既有经典分析方法,也有现代仪器分析方法。各定值组分(元素)的分析方法见表 4。

表 4 各组分(元素)测试方法

Table 4 Analytical methods for each component or element

定值组分	分析方法	定值组分	分析方法
BaSO <sub>4</sub>	GR、VOL	Pb	AAS、ICP-AES、XRF
BaO	GR、VOL	Zn	AAS、ICP-AES、XRF
SO <sub>3</sub>	GR	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VOL、XRF
Sr	ICP-AES、XRF	CaF <sub>2</sub>	AAS、VOL
Cu	AAS、ICP-AES、XRF	水溶盐	GR、EL

GR—重量法;AAS—原子吸收光谱法;VOL—容量法;ICP-AES—电感耦合等离子体发射光谱法;XRF—X 射线荧光光谱法;EL—电导法。

最终提交 10 个组分或元素的原始数据共 1728 个。定值数据按照国家标准<sup>[5]</sup>及标准物质手册<sup>[6]</sup>中有关规定和要求进行数理统计,即采用偏度-峰度检验法检验原始数据分布的正态性;用 Dixon 检验法和 Grubbs 检验法判定删除离群值。

#### 3.2 标准值的确定

根据在确认数据服从正态分布或近似正态分布后,用算术平均值作为标准值的原则<sup>[5]</sup>,在判定所用数据服从正态分布或近似正态分布的同时,参照地矿行业研制标准物质一贯采用的附加条件,规定:参加测试的单位不少于 5 个,参加统计的原始数据不少于 6 个(剔除数据除外);有两种或两种以上原理的分析方法的数据,方法间无明显系统偏倚;单一方法其独立测量结果应 8 个。

完全符合上述条件,其算术平均值定为标准值,并给出标准偏差。不完全满足上述条件的,定为参考值,以带括号的数值表示。标准值见表 5。

表 5 定值标准物质的标准值

Table 5 Certified values of certified reference materials

标准物质 编号	标准值及 标准偏差 (s)	$w_B/\%$									
		BaSO <sub>4</sub>	BaO	SO <sub>3</sub>	Sr	Cu	Pb	Zn	水溶盐	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>
CBW 07811	标准值	42.41	28.36	15.94	0.39	109*		22.3*	(0.28)	49.37	
	标准偏差 (s)	0.34	0.24	0.21	0.02	3*		6.6*		0.43	
CBW 07812	标准值	98.47	65.40	34.37	0.10	(2.9)*		(6.0)*	(0.11)		
	标准偏差 (s)	0.61	0.13	0.21	0.01						
CBW 07813	标准值	41.46	28.34	14.99	0.054	6.7*		12.4*	(0.37)	14.03	
	标准偏差 (s)	0.63	0.46	0.21	0.006	2*		2.6*		0.16	
CBW 07814	标准值	86.14	57.36	31.44	1.22	42.1*		(5.6)*	(0.13)		
	标准偏差 (s)	0.67	0.16	0.18	0.08	3.1*					
CBW 07815	标准值	66.93	44.80	24.50	1.12	129*		26.9*	(0.21)		
	标准偏差 (s)	0.57	0.32	0.22	0.08	9*		4.4*			
CBW 07816	标准值	18.87	13.00	51.33	0.058	0.14	0.41	3.76	0.93	20.96	
	标准偏差 (s)	0.32	0.22	0.33	0.009	0.01	0.02	0.56	0.14	0.41	
CBW 07817	标准值	40.54	27.01	13.95	0.059	10.2*		36.4*	(0.21)		
	标准偏差 (s)	0.32	0.28	0.21	0.005	2.1*		3.2*			

带括号的数据为参考值,带\*的数据质量分数为  $\times 10^{-6}$ 。

### 3.3 不确定度评估

国家《一级标准物质技术规范》<sup>[5]</sup>明确标准值的总不确定度由三部分组成。第一部分是实验室测量数据平均值间的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计方法计算得出;第二部分是通过对测量影响因素的分析,估计出大小;第三部分是物质的不均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的误差。本批标准物质定值的方法是按照行业标准进行的,而且其均匀性和稳定性检验符合规范要求,因此第二部分和第三部分的不确定度忽略不计,仅以第一部分不确定度来表示,即实验室测量数据平均值间的标准偏差来表示本批标准物质的不确定度。

## 4 溯源性

本标准物质的合作实验室均是通过国家计量认证的实验室,采用的分析方法均是国家标准、行业标准,方法准确度高,精密度好。使用的测量仪器均在检定的有效期内,并有相关的“有证标准物质 监控测试质量”。

## 5 结语

重晶石矿石成分分析标准物质的研制过程符合《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)<sup>[5]</sup>的要求。研制的标准物质的均匀性、稳定性良好,定值数据客观、准确、可靠,可作为相关设备的校准、分析方法的评价及监控分析重晶石矿石成分含量质量的测量标准。

## 6 参考文献

- [1] 苑金生. 重晶石的用途及发展趋势 [J]. 上海建材, 1994(4): 30 - 31.
- [2] 汤继新, 陈圣新. 我国重晶石矿产资源及开发利用 [J]. 中国地质, 1989(6): 24 - 25.
- [3] 王桂英. 福建省重晶石矿开发利用的探讨 [J]. 福州大学学报, 1995(6): 98 - 100.
- [4] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪 - 天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨 [J]. 北京大学学报, 1999(6): 774 - 784.
- [5] 国家计量局. JJF 1006—1994, 一级标准物质技术规范 [S].
- [6] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术 [M]. 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2003: 53 - 59.
- [7] GB/T 8170—2008, 数值修约规则与极限数值的表示和判定 [S].