

辛文彩, 夏宁, 徐磊, 等. 长江三角洲沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 388 – 395.
XIN Wen-cai, XIA Ning, XU Lei, et al. Preparation of Yangtze River Delta Sediment Reference Materials[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 388 – 395. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201609210141】

长江三角洲沉积物标准物质研制

辛文彩¹, 夏宁², 徐磊¹, 朱志刚¹
(1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;
2. 内蒙古自治区地质调查院, 内蒙古 呼和浩特 010020)

摘要: 美国、加拿大等国家先后研制了 10 余个海湾和河口沉积物标准物质, 但定值成分较少, 大多侧重于有机污染物和放射性核素值。我国于 2007 年研制了 3 个黄河三角洲沉积物标准物质, 为进一步满足近海地球化学调查及资源勘探的需要, 本文按照 ISO 导则 35 和国家一级标准物质技术规范, 研制了 2 个长江三角洲沉积物标准物质。按照不同粒径采集两个候选物样品, 样品经干燥、球磨至 200 目, 采用电感耦合等离子体质谱和发射光谱法进行均匀性检验, 结果表明 F 实测值小于列表临界值 $F_{0.05}(24, 25) = 1.96$, 样品均匀性良好。在两年时间内采用 X 射线荧光光谱法进行了 4 次稳定性检验, 未发现统计学意义上的明显变化, 样品稳定性良好。由 12 家有技术权威的实验室共采用 13 种准确、可靠的分析方法进行协作定值, 最终定值元素 53 项, 涵盖了主量、微量及全部稀土元素, 其中主量成分含量呈梯度分布, 如 Al_2O_3 的含量分别为 16.42%、11.48%。该系列标准物质定值元素种类多, 定值方法准确, 能够为河口三角洲地区地质及环境调查的分析测试工作提供可靠的质量保证。

关键词: 长江三角洲; 标准物质; 均匀性检验; 稳定性检验; 定值

中图分类号: TQ421.31 **文献标识码:** A

河口地处海陆交互地区, 对其沉积物进行研究可以直接反映近海及湿地污染程度, 进行环境质量评价, 记录沉积环境和气候的演化信息^[1], 因此成为海洋和环境科学的研究热点。这些研究都需要基础的分析测试工作, 而相配套的海洋沉积物标准物质则是保障测试数据和测试方法准确可靠、实现量值溯源的重要基础, 因此国内外相继开展了河口沉积物标准物质的研制工作。

国际上河口沉积物标准物质的研制一般是基于不同工作的需要, 目的性较强。美国、加拿大等发达国家及国际原子能委员会等国际组织先后研制了 10 余个海湾和河口沉积物标准物质, 用于河口和近海环境研究中化学成分测量, 但定值成分较少, 大多侧重于有机污染物和放射性核素值^[2-5]。我国近海沉积物标准物质研制起步较晚, 始于二十世纪九十年代中后期, 国家地质实验测试中心和国家海洋局第二海洋研究所先后研制了 GBW07314 (近海沉积物)、GBW07333 (黄海海洋沉积物)、GBW07334 (南海海洋沉积物)、GBW07335 (海洋沉积物)、GBW07336 (海洋沉积物) 五个近海沉积物标准物质^[6-7], 这些标准物质在海洋沉积物样品的分析测试中发挥了重要作用^[8-11]。由于标准物质样品的有限性, 这些标准物质数量越来越少。2007 年青岛海洋地质研究所首先在黄河三角洲研制了 3 个河口沉积物标准物质, 该系列标准物质已在近海沉积物样品的质量监控及新方法建立等方面得到了广泛的应用^[12-15]。

已知黄河和长江三角洲相比, 黄河三角洲沉积物以高 Ca、Sr、Na、Ba, 低 Al、Ti、Fe、Be、As 为特征, 长江则以高 Cu、Co、Cd、Ag 为特征^[16], 元素分布存在一定差别。另一方面, 长江三角洲地区沉积物的主要重矿物组合是角闪石、绿帘石、(赤)褐铁矿、石

收稿日期: 2016 – 09 – 21; 修回日期: 2017 – 06 – 26; 接受日期: 2017 – 07 – 20
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目——长江口以北沙泥质海岸带地区环境地质调查与评价 (1212010611401)
作者简介: 辛文彩, 工程师, 从事化学测试及标准物质研制。E-mail: 115420535@qq.com。

榴子石,轻矿物组合主要是石英、长石和碳酸岩矿物;黏土矿物组合主要是伊利石、绿泥石、高岭石和少量的蒙皂石,其矿物组成特征与黄河三角洲相比有较大差异,必然导致其化学组成的不同。为更全面地满足河口海岸带地质调查中分析测试工作的需求,本文建立了河口三角洲沉积物标准物质梯度配套系列,开展了长江三角洲沉积物标准物质的研制工作。

1 样品采集与制备

1.1 样品采集

本次标准物质候选物的采集,本着以下三个原则:①样品的基体成分及待测元素含量能大体上适应今后河口、海岸带地质环境调查的需求;②选定的样品能够充分代表长江口沉积物类型,且容易复制;③待定特性量的量值应形成梯度;候选物应有足够的量,以满足一定时期内的使用要求。本研究共采集两个样品,编号为 CJBW - 1、CJBW - 2。其中 CJBW - 1 采样点位于东经 122°15.3802',北纬 31°01.2628',样品质量 109.7 kg;CJBW - 2 采样点位于东经 122°19.1036',北纬 31°36.1854',样品质量 178.7 kg。样品均采用箱式采样法,取样水深分别为 12.4 m 和 17.8 m。

1.2 粒度分析

采用激光粒度分析仪进行粒度测量,结果表明,取回的样品为粗、细粒沉积物样品各 1 个,样品 CJBW - 1、CJBW - 2 的粒度平均值分别是 11.7 μm、63.0 μm,按《海洋调查规范 海洋物理地球物理调查》(GB/T 13909—92)中沉积物粒度分类及命名方法(谢帕德三角图分类法),样品 CJBW - 1 为粉砂,CJBW - 2 为粉砂质砂。且两个样品对于长江三角洲沉积物类型均具有良好的代表性。

1.3 样品制备

样品制备是标准物质研制的基础与关键所在。将采回的样品晾干、敲碎,拾出杂物和粗碎屑后,放入高铝瓷球磨机内,加少许球石轻度球磨 1 h 左右出料,该粗碎样品用 1 mm 尼龙筛过筛,筛上物弃去,筛下样品取出 0.5 ~ 1.0 kg,供原样粒度试验和镜下研究。余下样品于 120℃烘 24 h,以去负水、灭活。再将该样品放入球磨机中磨细,球磨至 - 200 目样品达到 99% 以上。在出料的同时分取若干小瓶,供均匀性检验,分取的样品贯穿于出料的全过

程,取样数量保证对样品整体有充分的代表性。

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

良好的均匀性是标准物质必须具备的最重要特性之一,是标准物质传递准确量值的保证,也是衡量标准物质加工质量的重要指标。

本次均匀性检验,按照国家一级标准物质技术规范的要求,从全部塑料包装桶中的上、中、下的不同部位分装出若干小瓶,再从中随机抽取 25 小瓶,并且每瓶取双份样品,进行均匀性检验分析。

选择代表性组分 Cr、Zn、La、V、Ba、TFe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、TiO₂ 共十项,其中 Cr、Zn、La、V、Ba 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS),TFe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、TiO₂ 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)进行测试,取样量为 100 mg。

根据分析结果的相对标准偏差和单因素方差分析法,即 *F* 检验法进行检验,通过组间方差和组内方差的比较,来判断各组测量值之间有无系统误差,如果两者之比小于统计检测的临界值,说明测试组分的均匀性良好^[17-19]。由表 1 可以看出,所有测试组分的相对标准偏差均不超过 3%,所有项目的 *F* 实测值均小于列表临界值 *F*_{0.05}(24,25) = 1.96,因此可以认为样品的均匀性良好。

2.2 稳定性检验

标准物质的稳定性是指在规定的時間间隔和环境条件下,标准物质的特性量值保持在规定范围内的性质^[20]。

选择易变的、有代表性的元素进行检验,按照先密后疏的原则,分别在 0、6、12、24 个月进行了 4 次稳定性检验,试样从分装成最小包装单元样品中随机抽取,每次取 4 份平行样。检验指标包括 TFe₂O₃、CaO、Mn、Br、Cu、Ni、S、Zn、Y、As、Hg 共 11 项元素,其中 As、Hg 采用原子荧光光谱法,其余元素采用 X 射线荧光光谱法进行测试。

本次稳定性检验采用直线拟合法,求出拟合直线的斜率 β₁,以及 β₁ 的标准偏差 *s*(β₁),运用 *t* 检验判断其显著性,若 |β₁| < *t*_{0.95(n-2)} · *s*(β₁),表明斜率不显著,所测元素未观察到不稳定性。稳定性检验结果见表 2,可以看出,样品在两年内的 4 次测试结果,在 95% 置信水平上的斜率是不显著的,即样品在检测期内是稳定的。

3 定值分析

3.1 定值指标及定值方法

本系列标准物质研制,选择了 12 家实验室进行

协作定值,这些实验室均通过了国家级计量认证或实验室认可,具有一定的技术权威。为满足当前和今后一段时间内海洋地质调查及生态环境研究中测

表 1 均匀性检验统计结果

Table 1 Statistical results of the homogeneity tests

样品编号	分析项目	平均值	最小值	最大值	相对偏差(%)	单方差检验	不确定度	相对不确定度
CJBW-1	Cr	91.3	89.4	92.7	0.89	1.64	0.68	0.64
	Zn	105.2	103.4	107	0.88	1.3	1.0	0.98
	La	40.7	39.7	41.4	0.93	1.77	0.48	1.2
	V	131	128	134	0.97	1.84	0.82	0.63
	Ba	452.4	447	456.8	0.55	1.66	2.7	0.61
	TFe ₂ O ₃	6.75	6.65	6.83	0.74	1.04	0.046	0.68
	K ₂ O	3.00	2.93	3.05	1.08	1.19	0.025	0.82
	MgO	2.86	2.82	2.9	0.7	1.51	0.020	0.71
	MnO	0.125	0.122	0.127	0.89	0.96	0.0008	0.64
CJBW-2	TiO ₂	0.864	0.849	0.879	0.75	0.94	0.0084	0.97
	Cr	72.5	68.8	76.9	2.91	1.8	1.3	1.8
	Zn	71	69.2	72.9	1.3	1.22	0.73	1.0
	La	42.3	40.2	44.6	3	0.76	0.26	0.62
	V	94.3	90.2	98.1	1.74	0.97	0.78	0.83
	Ba	399.9	385.1	403.9	0.99	0.76	1.8	0.46
	TFe ₂ O ₃	5.03	4.88	5.09	0.98	1.1	0.031	0.52
	K ₂ O	2.30	2.24	2.34	0.87	0.85	0.015	0.66
	MgO	2.15	2.09	2.18	0.99	0.92	0.014	0.63
	MnO	0.126	0.123	0.139	1.16	0.97	0.0012	0.94
	TiO ₂	0.772	0.749	0.796	1.83	1.04	0.011	1.2

注:Cr、Zn、La、V、Ba 元素的质量分数为 10⁻⁶;TFe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、TiO₂的质量分数为 10⁻²。

表 2 稳定性检验统计结果

Table 2 Statistical results of the stability tests

样品编号	分析项目	平均值	标准偏差	β_1	$s(\beta_1)$	$t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$	不确定度	相对不确定度
CJBW-1	Cu	43.5	0.31	0.022	0.020	0.064	0.48	1.1
	Ni	48.1	0.19	-0.001	0.01793	0.057	0.43	0.89
	Zn	110	1.41	-0.095	0.10	0.30	2.3	2.1
	As	14.7	0.10	-0.002	0.009	0.028	0.21	1.4
	Hg	62.4	0.55	0.040	0.034	0.11	0.82	1.3
	Y	28.8	0.17	0.005	0.016	0.050	0.37	1.3
	Br	24.9	0.21	-0.012	0.015	0.049	0.37	1.5
	Mn	925	6.40	0.41	0.46	1.45	11.0	1.2
	TFe ₂ O ₃	6.82	0.036	0.003	0.0021	0.007	0.051	0.75
CJBW-2	CaO	3.90	0.019	0.0009	0.0016	0.005	0.039	1.0
	Cu	20.9	0.38	-0.031	0.019	0.061	0.46	2.2
	Ni	31.1	0.25	0.008	0.022	0.070	0.53	1.7
	Zn	73.9	0.37	0.027	0.02	0.077	0.58	0.79
	As	12.5	0.14	-0.008	0.012	0.037	0.28	2.2
	Hg	33.8	0.28	0.011	0.024	0.08	0.58	1.7
	Y	26.8	0.26	-0.018	0.018	0.057	0.43	1.6
	Br	22.3	0.19	0.001	0.009	0.028	0.21	0.95
	Mn	960	5.57	0.22	0.48	1.52	11.5	1.2
	TFe ₂ O ₃	5.04	0.031	0.002	0.0020	0.006	0.048	0.96
	CaO	5.58	0.022	0.0002	0.0021	0.007	0.049	0.88

注:Cr、Ni、Zn、As、Y、Br、Mn 元素的质量分数为 10⁻⁶;Hg 的质量分数为 10⁻⁹;TFe₂O₃、CaO 的质量分数为 10⁻²。

试元素的需求,对 As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sb、Sc、Se、Sm、Sr、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TFe₂O₃、MnO、P₂O₅、TiO₂、TC、Org. C (有机碳)、LOI (烧失量)共 53 项组分进行了定值。

定值方法采用经典化学方法和现代仪器分析相结合的方式,共采用了 13 种准确、可靠的分析方法,其中高灵敏度、多元素同时分析的大型精密仪器(ICP-MS、XRF 等)发挥了重要作用,各元素测试组数及测试方法见表 3,所有元素测试组数均大于 8 组,绝大多数元素采用了两种以上的分析测试方法。

3.2 数据统计处理

首先对所有原始数据进行审核,检查分析方法是否符合要求,剔除粗大误差的数据及测试精度差

的数据组,用 Grubbs 法检验对统计上的可疑值进行剔除。然后用 Cochran 法和 Grubbs 法、Dixon 法对实验室组间数据精度和组间平均值进行检验。选用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态分布检验,在数据服从正态分布的情况下以算术平均值为最佳估计值,服从近似正态分布或偏态分布的情况下,以中位值为最佳估计值。

经正态性检验,样品 CJBW-1 的 Rb、Se、Ga、TC 和 CJBW-2 的 Zn 为近似正态分布,取中位值为认定值,其余元素均为正态分布,以算术平均值作为认定值。

3.3 不确定度

本文采用 JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》中的不确定度评定方法进行不确定度的计算,总不确定度(u_{CRM})由标准物质均

表 3 测试组数及分析方法

Table 3 Test groups and analysis method

定值指标	测试组数	定值方法	定值指标	测试组数	定值方法
As	14	ICP-MS, AFS, NAA, XRF	Sc	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA
Ba	20	ICP-MS, ICP-OES, NAA, XRF	Se	10	ICP-MS, AFS
Be	16	ICP-MS, ICP-OES	Sm	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA
Bi	14	ICP-MS, AFS	Sr	20	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Cd	10	AAS, ICP-MS, ICP-OES	Tb	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA
Ce	18	ICP-MS, ICP-OES, XRF, NAA	Th	15	ICP-MS, ICP-OES, NAA, XRF
Co	22	ICP-MS, ICP-OES, NAA, XRF	Tl	12	ICP-MS
Cr	20	ICP-MS, ICP-OES, XRF, NAA	Tm	12	ICP-MS, ICP-OES
Cs	14	ICP-MS, XRF, NAA, AAS	U	12	ICP-MS, NAA
Cu	20	ICP-MS, ICP-OES, XRF, AAS	V	19	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Dy	12	ICP-MS, ICP-OES	W	13	POL, ICP-MS
Er	12	ICP-MS, ICP-OES	Y	18	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Eu	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA	Yb	12	ICP-MS, ICP-OES, NAA
Ga	15	ICP-MS, XRF	Zn	17	ICP-MS, ICP-OES, AAS, XRF
Gd	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA	Al ₂ O ₃	20	VOL, ICP-OES, XRF
Hg	9	AFS	CaO	22	AAS, ICP-OES, VOL, XRF
Ho	12	ICP-MS, ICP-OES	MgO	23	VOL, ICP-OES, XRF, AAS, NAA
La	18	ICP-MS, ICP-OES, NAA, XRF	K ₂ O	20	ICP-OES, XRF, AAS
Li	16	ICP-MS, ICP-OES, AAS	Na ₂ O	18	ICP-OES, XRF, AAS, NAA
Lu	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA	TFe ₂ O ₃	21	AAS, COL, NAA, ICP-OES, XRF
Mo	16	ICP-MS, ES, POL	MnO	24	ICP-MS, ICP-OES, XRF, AAS, NAA
Nd	13	ICP-MS, ICP-OES, NAA	P ₂ O ₅	23	ICP-OES, COL, XRF
Ni	19	ICP-MS, ICP-OES, XRF	TiO ₂	26	ICP-MS, ICP-OES, COL, XRF
Pb	20	ICP-MS, ICP-OES, XRF, NAA, AAS	LOI	11	GR
Pr	12	ICP-MS, ICP-OES	TC	10	VOL, IR, GR, XRF
Rb	17	ICP-MS, ICP-OES, AAS, XRF, NAA	Org. C	10	VOL, EL
Sb	14	ICP-MS, AFS, NAA, AAS			

注: ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法; AFS—原子荧光光谱法; NAA—中子活化法; XRF—X 射线荧光光谱法; ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法; AAS—原子吸收光谱法; ES—原子发射光谱法; POL—示波极谱法; VOL—容量法; COL—比色法; GR—重量法; IR—红外光谱法; EL—电位法。

匀性引起的不确定度(u_{bb})、稳定性引起的不确定度(u_s)以及定值过程带来的不确定度(u_{char})三部分组成^[19,21]。计算公式如下:

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

式中: $u_{char} = s/\sqrt{n}$

稳定性引起的不确定度:

$$u_s = s(\beta_1) \cdot X$$

均匀性引起的不确定度,当检测方法重复性很好的情况下,

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}}$$

检测方法重复性较差的情况下,

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{v_{s_2}}}$$

式中: s_1 为组间方差, s_2 为组内方差, n 为组内测量次数, v_{s_2} 为 s_2 的自由度。

均匀性和稳定性引起的不确定度分别见表1和表2,由于地质样品定值组分多,通常只选择有代表性元素进行均匀性和稳定性检验^[22],因此对于未进行均匀性和稳定性检验的元素,其不确定度分量按照已进行均匀性和稳定性不确定度评价的元素中的最大相对不确定度分量考虑。本定值工作中,常量元素(以%含量表示的元素)均匀性引起的不确定度按照 TiO₂的1.2%考虑,微量元素均匀性引起的不确定度按照 Cr 的1.8%考虑;常量元素(以%含量表示的元素)稳定性引起的不确定度按照 Mn 的1.2%考虑,微量元素稳定性引起的不确定度按照 Br 的2.2%考虑^[23]。

将合成标准不确定度 u_{CRM} 乘以合成因子 k (取 $k=2$,置信概率95%),即为标准不确定度 U_{CRM} 。本次样品 CJBW-1、CJBW-2 定值各元素的标准值及其不确定度见表4。

3.4 溯源性的建立

为保证各实验室提供数据的质量,保证量值的溯源性,配制的标准溶液均由基准试剂经过逐级稀释得到,使用的测量仪器、天平等均经过国家计量部门检定或校准,量值准确、可靠。选用国家标准或行业标准进行测试,选用方法的准确度、精密度及检出限均满足标准物质分析要求,质量监控严格执行 DZ/T 0130.1—2015《地质矿产实验室测试质量管理规范》。参加定值的12家实验室全部通过了国家计量认证,各单位均采用海洋沉积物标准物质 GBW07333、GBW07344 进行质量监控,以确保数据准确、可靠。

表4 样品 CJBW-1 和 CJBW-2 认定值和不确定度
Table 4 Certified values and uncertainty of CJBW-1 and CJBW-2 samples

元素	样品 CJBW-1		样品 CJBW-2	
	标准值	不确定度	标准值	不确定度
Zn	109	5	73	2
Yb	2.9	0.2	2.7	0.2
Y	30	1	26.5	0.9
W	2.3	0.2	1.7	0.1
V	130	7	95	4
U	2.7	0.2	2.2	0.2
Tm	0.47	0.03	0.43	0.03
Tl	0.82	0.05	0.53	0.04
Th	14.2	0.9	13.2	0.7
Tb	0.94	0.06	0.90	0.03
Sr	136	7	224	6
Sm	6.8	0.4	6.8	0.4
Se	0.20	0.03	0.13	0.02
Sc	16.7	0.9	11.1	0.3
Sb	1.11	0.07	0.58	0.02
Rb	145	6	96	6
Pr	9.6	0.6	9.9	0.6
Pb	32	2	24	1
Ni	47	2	30.6	0.8
Nd	35.8	0.9	36.8	0.9
Mo	0.82	0.05	0.50	0.02
Lu	0.44	0.03	0.41	0.02
Li	63	3	37	2
La	42	3	44	1
Ho	1.09	0.06	0.99	0.05
Hg	67	5	39	3
Gd	5.9	0.4	5.9	0.4
Ga	22.6	0.9	15.2	0.8
Eu	1.44	0.04	1.34	0.08
Er	3.00	0.08	2.8	0.2
Dy	5.4	0.4	5.0	0.3
Cu	42	1	19.6	0.9
Cs	12.0	0.6	6.2	0.3
Cr	96	5	74	3
Co	19.0	0.5	13.9	0.4
Ce	80	4	81	5
Cd	0.19	0.02	0.100	0.006
Bi	0.59	0.01	0.33	0.02
Be	2.8	0.2	2.0	0.1
Ba	457	26	407	16
As	15	1	12.2	0.8
* Org. C	0.70	0.05	0.48	0.02
* TC	1.39	0.10	1.44	0.11
* LOI	9.12	0.40	7.68	0.09
* TiO ₂	0.86	0.04	0.78	0.03
* P ₂ O ₅	0.151	0.006	0.145	0.006
* MnO	0.123	0.005	0.125	0.004
* TFe ₂ O ₃	6.76	0.27	5.08	0.12
* Na ₂ O	1.68	0.05	2.11	0.08
* K ₂ O	3.00	0.10	2.28	0.06
* MgO	2.85	0.11	2.16	0.06
* CaO	3.84	0.13	5.49	0.11
* Al ₂ O ₃	16.42	0.36	11.48	0.43

注:其中标注*成分的质量分数是%,Hg为10⁻⁹,其余元素为10⁻⁶。

4 结论

本次研制工作在长江三角洲地区采集有代表性的候选物,按 ISO 导则 35 和国家一级标准物质技术规范,选择了 12 家有技术权威的实验室采用多种准确、可靠的分析方法进行定值,最终研制了 2 种长江三角洲沉积物标准物质。本次研制定值项目 53 项,这些项目涵盖了绝大多数主量元素、微量元素和痕量元素,全部稀土元素及常见的重金属元素 Ag、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 等均进行了定值,大多数元素的含量呈梯度分布,如 Al_2O_3 的含量分别为 16.42%、11.48%。

该系列标准物质定值元素种类多,方法准确、可靠,且呈一定的梯度性,能够很好地满足海岸带地区地质调查和环境评价的需求,将为测试工作中分析质量监控、分析方法评价、仪器校准、新方法的建立等提供可靠的计量标准。该系列标准物质进一步完善了海洋沉积物标准物质体系,对建立河口三角洲沉积物标准物质梯度配套系列、提高我国河口海岸带调查数据质量具有重要意义。

5 参考文献

- [1] 张霄宇,张富元,高爱根,等. 稀土元素在长江口及邻近陆架表层沉积物中的分布及物源示踪研究[J]. 中国稀土学报,2009,27(2):282-288.
Zhang X Y, Zhang F Y, Gao A G, et al. Distribution and source tracing implication of rare earth elements in surface sediments of Changjiang River Estuary and adjacent continental shelf[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2009, 27(2):282-288.
- [2] Wise S A, Poster D L, Schantz M M, et al. Two new marine sediment standard reference materials (SRMs) for the determination of organic contaminants[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004: 1251-1264.
- [3] Numata M, Yarita T, Aoyagi Y, et al. Sediment certified reference materials for the determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from the National Metrology Institute of Japan (NMIJ)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(7):2313-2323.
- [4] Schantz M M, Benner Jr B A, Chesler S N, et al. Preparation and analysis of a marine sediment reference material for the determination of trace organic constituents[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1990, 338(4):501-514.
- [5] 杨丹,沈奕红,姚龙奎,等. 我国海洋标准物质的发展状况与对策[J]. 海洋科学进展, 2011, 29(4): 554-563.
- Yang D, Shen Y H, Yao L K, et al. Status and development policies on marine standard reference material in China[J]. Advances in Marine Science, 2011, 29(4):554-563.
- [6] 吕海燕,王正方,陈维岳,等. 黄海沉积物标准物质研制[J]. 海洋通报,2004,23(5):71-76.
Lü H Y, Wang Z F, Chen W Y, et al. Research and preparation of Yellow Sea certified reference material[J]. Marine Science Bulletin, 2004, 23(5):71-76.
- [7] 王毅民,王晓红,高玉淑,等. 中国海及大陆架沉积物标准物质系列评介[J]. 中国地质, 2009, 36(5): 1145-1153.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. A review on the reference material series for China Sea and continental shelf sediments[J]. Geology in China, 2009, 36(5): 1145-1153.
- [8] 董炜峰,曾松福,吴俊文,等. 微波消解仪在海洋沉积物重金属环境有效态及全量分析形态分析中的应用[J]. 海洋通报,2008,27(1):116-120.
Dong W F, Zeng S F, Wu J W, et al. Application of the microwave digestion system's in the effective and total status of heavy metals in marine sediments[J]. Marine Science Bulletin, 2008, 27(1):116-120.
- [9] 林学辉,辛文彩,徐磊. 海洋沉积物含水率对部分碱金属及碱土金属元素含量的影响及意义[J]. 海洋科学, 2015, 39(12):106-111.
Lin X H, Xin W C, Xu L. Effect of water content on certain alkali and alkali-earth elements in marine sediments[J]. Marine Science, 2015, 39(12):106-111.
- [10] Xia N, Zhang Q, Yao D, et al. Geochemical analysis of marine sediments using fused glass disc by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2008, 26(4):475-479.
- [11] 刘少玉. 海洋沉积物中多种重金属的 X 射线荧光分析法[J]. 中国环境监测, 2013, 29(5): 132-134.
Liu S Y. X-ray fluorescence analysis of multiple heavy metals in ocean sediments[J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(5):132-134.
- [12] 马玉,李团结,高全洲,等. 珠江口沉积物重金属背景值及其污染研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 712-719.
Ma Y, Li T J, Gao Q Z, et al. Background values and contamination of heavy metals in sediments from the pearl river estuary[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(3):712-719.
- [13] 徐鹏,孙亚莉. Carius 管密封溶样-等离子体质谱法

- 测定环境样品中镓、锗、砷、硒、镉、锡、锑、汞、铅和铋[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 581–584.
- Xu P, Sun Y L. Determination of Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Te, Hg, Pb and Bi in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with Carius tube digestion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(4): 581–584.
- [14] 张媛媛, 余小林, 贺行良, 等. 离子色谱法测定沉积物中氯[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(6): 664–670.
- Zhang Y Y, She X L, He X L, et al. IC determination of chlorides in sediments [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(6): 664–670.
- [15] 辛文彩, 林学辉, 徐磊. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中 34 种痕量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(4): 459–464.
- Xin W C, Lin X H, Xu L. Determination of 34 trace elements in marine sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(4): 459–464.
- [16] 赵一阳, 鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 3–4.
- Zhao Y Y, Yan M C. Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea [M]. Beijing: Science Press, 1992: 3–4.
- [17] 王晓红, 王毅民, 高玉淑, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评价与探讨[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 735–741.
- Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference material in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 735–741.
- [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] 唐索寒, 李津, 闫斌. 玄武岩钛同位素分析标准物质研制[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(4): 779–784.
- Tang S H, Li J, Yan B. The preparation of reference material for titanium isotope measurement of basalt[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2014, 33(4): 779–784.
- [20] 金浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 34–35.
- Jin H, Han Y Z. Standard Reference Material and Its Application Technology [M]. Beijing: China Standards Press, 2003: 34–35.
- [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.
- [23] 田衍, 杨珺, 孙自杰, 等. 矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 71–77.
- Tian K, Yang J, Sun Z J, et al. Preparation and characterization of soil certified reference materials for heavy metals in contaminated site[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 71–77.

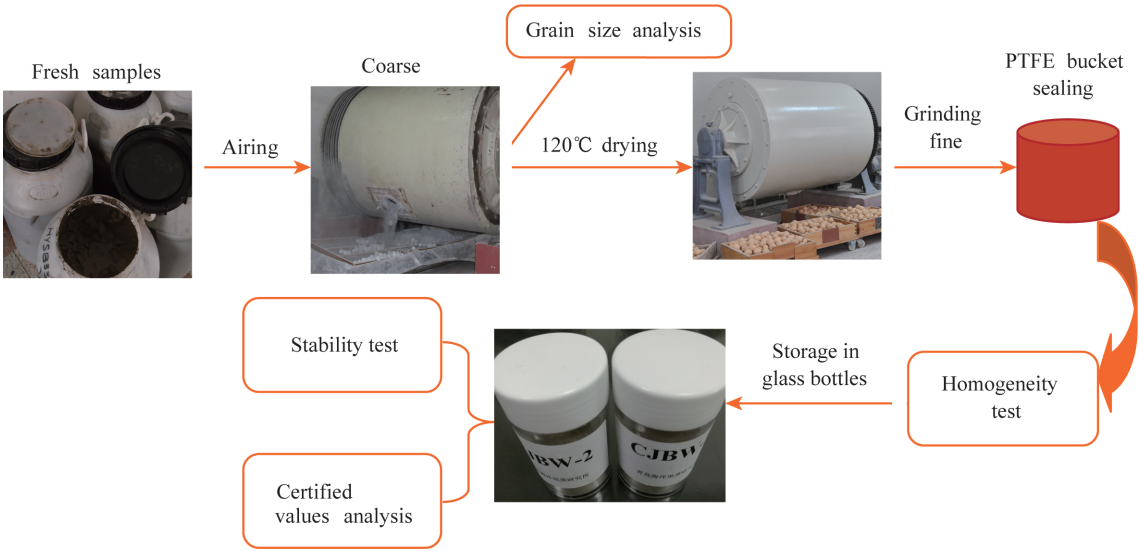
Preparation of Yangtze River Delta Sediment Reference Materials

XIN Wen-cai¹, XIA Ning², XU Lei¹, ZHU Zhi-gang¹

(1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China;
2. Geological Survey Institute of Inner Mongolia, Hohhot 010020, China)

Highlights

- The elements with certified values in Yangtze River Delta sediment reference materials reach up to 53, more than the similar standard materials abroad.
- Certified items for Yangtze River Delta sediment reference materials include most of the heavy metal elements and all of the rare earth elements.
- The Yangtze River Delta sediment reference materials form gradient series of estuarine sediment reference materials, providing reliable quality assurance for the analysis and testing of geological and environmental survey in the Delta region.



Abstract: More than 10 harbour and estuarine sediment reference materials have been developed in the United States, Canada and other countries, but most of them focus on organic pollutants and radionuclide, and lack certified values. Three sediment reference materials of the Yellow river delta have been prepared in China in 2007. In order to meet the needs of offshore marine sediment geochemical surveys and resource exploration, two sediment standard materials of the Yangtze river delta were prepared according to ISO guidelines and technical standards for reference standards at the national level. Two samples were collected according to different particle sizes, and were dried and ball milled to 200 mesh. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) were used to test the homogeneity. Results show that the *F* values for the variance test were less than the threshold, which indicates good homogeneity. X-ray Fluorescence Spectroscopy was used for a four-time stability test in two years. No statistically significant changes were observed and the stability of the samples was good. A total of 13 accurate and reliable analytical methods were used in 12 technologically significant laboratories to finalize the contents of 53 elements. The major elements show gradient distribution with 16.42% and 11.48% of Al₂O₃. These two reference materials have multiple elements with determined values by accurate and reliable methods, which can provide quality assurance for the analysis and testing during geological and environmental surveys in the Delta region.

Key words: Yangtze River Delta; standard material; homogeneity test; stability test; certified value