

魏双, 王家松, 徐铁民, 等. 海泡石化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 763 – 773.
WEI Shuang, WANG Jia – song, XU Tie – min, et al. Preparation of Sepiolite Reference Material for Chemical Composition Analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 763 – 773. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202102090022】

海泡石化学成分分析标准物质研制

魏双^{1,2}, 王家松^{1,2*}, 徐铁民^{1,2}, 方蓬达^{1,2}, 王力强^{1,2}, 王娜^{1,2}

- (1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;
2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170)

摘要: 海泡石是一种十分重要的非金属矿,被广泛应用于航空、畜牧、化工环保等领域中,贸易活动十分活跃。鉴于中国一直没有海泡石标准物质,国际上的海泡石标准物质定值组分少,为了满足相关研究需求,本文研制了湖南湘潭的海泡石标准物质(GBW07138)。对 Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、La、Li、Lu、U、Nb、Nd、Ni、Pb、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、TiO₂ 共 24 种组分进行均匀性和稳定性检验。针对不同含量、不同性质的组分,采用合理的国家标准方法检验了 20 种组分的 RSD 小于 3%,其余 4 种组分 Bi、La、Lu、Mo 的 RSD 略大于 3%,方差检验的 *F* 值均小于列表临界值[*F*_{0.05}(29,60) = 1.65],表明该标准物质均匀性良好。在稳定性考察期内,24 种组分的含量无统计学上的明显变化,表明该标准物质稳定性良好。由 9 家实验室采用重量法、容量法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等传统化学分析方法和现代仪器分析方法协作定值,最终定值组分 63 种,涵盖了主量、微量及全部稀土元素,其中海泡石特征组分 MgO 和烧失量(LOI)的含量分别为 18% ± 0.2% 和 8.55% ± 0.19%,这两种组分与现有的标准物质形成一定阶梯性,能够更好地满足海泡石成分分析测试需求。该海泡石标准物质可用于地质找矿、地球化学调查、地质矿产产品测试以及其他行业相关领域样品测试的质量监控标准。而且在研制该标准物质过程中,改良或开发的一些新方法可为后续开发海泡石标准物质提供技术支持。

关键词: 海泡石; 标准物质; 均匀性检验; 稳定性检验; 标准值

要点:

- (1) 研制了一种海泡石标准物质,填补中国海泡石标准物质空白。
(2) 海泡石标准物质定值组分达 63 种,涵盖主量元素、微量元素、稀土元素。
(3) 定值方法、定值准确度和不确定度评定均达到国家级标准物质的水平,并开发了针对海泡石的分析测试方法。

中图分类号: TQ421.31 文献标识码: A

海泡石是一种天然水合富镁硅酸盐矿物,是十分重要的非金属矿,常与凹凸棒石紧密共生。海泡石的矿床成因类型可初步归纳为两大类:沉积型凹凸棒石海泡石矿床;热液型凹凸棒石海泡石矿床^[1]。中国自 20 世纪 80 年代开始进行海泡石矿产

的普查和科研工作,先后在江西和湖南发现储量可观的海泡石矿床^[2]。目前,中国海泡石已探明储量 2600 万吨^[3],主要分布在湖南、江西、河北、河南等多个省份。随着科学技术的不断进步,海泡石的应用范围也越来越广泛。尤其是《水污染防治行动计

收稿日期: 2021 – 02 – 09; 修回日期: 2021 – 06 – 29; 接受日期: 2021 – 07 – 28
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(2019—2021)”(DD20190472)
第一作者: 魏双,工程师,主要从事地质样品分析测试和方法研究。E – mail: ws.198909@163.com。
通信作者: 王家松,硕士,高级工程师,主要从事地质样品分析测试和方法研究。E – mail: 372516720@qq.com。

划》以及《土壤污染防治行动计划》发布以后,中国生态文明建设和生态修复被提高到前所未有的重要地位,海泡石可通过表面络合和(共)沉淀作用将有机基团和无机离子掺入结构中,从而降低土壤中重金属的转移性及生物可用性^[4-5],可作为一种操作简单、见效快且成本低的原位钝化剂而被大量使用。目前越来越多的科研工作者将注意力集中在通过改性来提高海泡石的吸附能力,将其广泛应用于环境治理领域中^[6-11];在催化等领域,海泡石可作为载体,显著提升了催化效率,发挥着越来越重要的作用^[12-16]。

矿石的成分分析是矿产勘查、开发和利用的重要基础,随着海泡石应用领域的逐步拓展、需求量逐年增加,每年需要进行大量的海泡石测试工作。在分析测试工作中,标准物质是保障分析方法可行性、分析数据准确性的重要依据^[17-19]。在中国,海泡石的产量和使用量都在世界前列,每年的贸易活动十分活跃,需要进行大量的分析测试工作。通常在分析测试过程中,测试人员会采用矿种相同或相似的标准物质进行质量监控。但是中国一直没有海泡石的标准物质,国外有两种标准物质 SepSp-1 和 SepNev-1,这两种标准物质的定值组分有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、FeO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、TiO₂、P₂O₅ 以及烧失量(LOI)共 11 个,这些项目的含量信息以及八面体电荷、层间电荷等结构方面的参数信息在岩矿鉴定方面具有重要意义。然而,随着海泡石在污染修复以及催化等领域的广泛应用,对海泡石中微量元素的含量要求也越来越高,对于海泡石的成分分析,则缺少微量元素和稀土元素的含量信息,在某种程度上无法满足现有的测试需求,影响了测试结果的可靠性。研制满足海泡石分析测试质量控制需求的标准物质显得尤为重要。

本文研制了一个海泡石国家级标准物质(GBW07138),将定值组分扩充至 63 种,涵盖了主量元素、微量元素及全部稀土元素,每种组分的定值方法均采用合理的检测方法,保障定值结果的准确性,为海泡石矿产的勘查评价以及海泡石开发利用中的分析测试提供了质量监控依据。

1 候选物采集与制备

1.1 候选物的采集

中国是海泡石产量的世界大国,海泡石储量 90% 分布在湖南,湖南海泡石 80% 以上分布在湘潭。在中国,沉积型海泡石矿是主要矿床类型,而沉

积型又以海相沉积型矿居多,湘潭海泡石是典型的海相沉积-风化改造矿。根据中国海泡石矿床的分布特点,本研究选择在湖南湘潭市西南的石潭镇附近采集海泡石标准物质候选物 1 个,样品质量为 100kg。

1.2 候选物的制备

将采集的标准物质候选物置于室内洁净处晾干,将大块矿石敲碎,清除其中的杂物,将敲碎的矿石置于球磨机内研磨 40h,进行粗碎,出料,并过 1mm 筛,除去筛上杂物。然后将样品置于 105℃ 干燥 24h,以去负水(H₂O⁻)、灭活。烘干后,再使用高铝瓷球磨机将样品粉碎,直至 98% 以上的样品粒度达到 74μm。海泡石标准物质候选物经激光粒度仪检测^[15],其 98% 以上粒径小于 74μm,符合标准物质对粒度的要求。加工后的样品暂于聚乙烯塑料大桶内密封保存。在出料过程中,随机取样,进行均匀性初检,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分别对主量元素和微量元素进行初检,分析结果表明其均匀性良好。同时分取若干小瓶进行样品的均匀性检验,分取样品贯穿于出料的全过程,取样数量要保证对样品整体具有代表性。样品均匀性检验合格后,对样品进行稳定性检验和定值。标准物质密封储存于恒温(25℃左右)房间内。

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

标准物质的均匀性是标准物质最重要的属性之一,也是标准物质最基本的属性之一。标准物质必须具有良好的均匀性,才能保证标准物质在量值传递过程中的准确性。本次海泡石标准物质均匀性检验的子样,是从每瓶样品中按照上中下三部分分取,装入样品袋、编号,待用。检测过程中采用随机抽样方式,避免测定过程中产生系统误差对均匀性的影响。本研究计划研制海泡石标准物质 1000 瓶,按照《国家一级标准物质技术规范》(JJG 1006—94)和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)规范要求,均匀性检验抽取的样品数为 25 个。由于海泡石属于纤维状矿物,不易粉碎,因此在进行均匀性检验时,抽取了 30 瓶进行检验。选择相对不易均匀、含量性质不同,且测试精度较高的 24 种组分进行分析测试,检验组分包括:Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、La、Li、Lu、U、Nb、Nd、Ni、Pb、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、TiO₂。根据不同组分及其含

量,本文采用国家标准方法对检测组分进行分析,方法精密度、灵敏度符合要求。具体检测方法如下:重量法测定 SiO_2 ; ICP-MS 法测定微量元素及稀土元素; ICP-OES 法测定 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 。均匀性检验结果评估按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)进行,具体检验结果见表 1。

表 1 海泡石候选物均匀性检验结果

统计参数 Statistical parameters	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs
含量测定平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	72.6	3.68	0.18	1.90	37.3	14.2	118	3.96
RSD(%)	1.78	2.27	4.33	2.82	1.28	1.52	1.01	1.43
$F_{\text{实测值}}$ F_{measure}	1.10	1.19	1.13	0.95	0.95	1.03	0.93	1.17
U_{bb}	0.23	0.020	0.002	0.013	0.12	0.022	0.30	0.013

统计参数 Statistical parameters	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
含量测定平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	30.4	56.2	0.26	0.22	3.71	23.2	59.8	8.65
RSD(%)	3.72	2.82	4.50	9.49	2.69	1.47	1.51	2.74
$F_{\text{实测值}}$ F_{measure}	0.98	1.01	0.83	1.43	1.13	1.06	0.91	1.04
U_{bb}	0.28	0.089	0.003	0.007	0.021	0.049	0.23	0.027

统计参数 Statistical parameters	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
含量测定平均值($\times 10^{-2}$) Average($\times 10^{-2}$)	63.4	4.46	1.49	18.0	2.58	0.11	0.32	0.18
RSD(%)	0.17	1.04	2.2	0.42	1.77	2.1	1.13	2.59
$F_{\text{实测值}}$ F_{measure}	1.03	1.27	1.01	1.19	1.24	0.86	0.55	1.81
U_{bb}	0.011	0.013	0.002	0.018	0.012	0.001	0.001	0.002

均匀性检验结果表明,除了 Bi、La、Lu、Mo 以外,其他 20 种组分的 RSD 都小于 3%,各组分的 F 实测值均小于列表临界值 $[F_{0.05}(29,60) = 1.65]$,表明样品均匀性良好,符合标准物质的均匀性要求。在进行均匀性检验过程中,除了重量法采用 0.5g 以上的称样量,其他的称样量都为 0.1g。考虑到重量法检测的都为造岩元素,其均匀性要显著优于微量元素,因此,以微量元素测试方法的最小称样量作为该标准物质的最小称样量。测试结果的相对标准偏差(RSD)均在分析方法的正常误差范围内,表明称样量 0.1g 样品均匀性良好。

2.2 稳定性检验

2.2.1 长期稳定性

本次研制的海泡石标准物质长期稳定性检验按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)中规范的“先密后疏”的原则,在 2017 年 7 月至 2018 年 10 月对候选物进行了 6 次稳定性检验。每次检验的海泡石样品均是随机取样,检验组分及分析方法与均匀性检验保持一致,包括: Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、La、Li、Lu、U、Nb、Nd、Ni、Pb、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 共 24 种。稳定性检验结果原始数据按照 JJF 1343—2012 中规定的趋势分析法进行结果判断和引入稳定性的不确定度。长期稳定性检验结果见表 2。

长期稳定性检验表明:拟合直线斜率 b_1 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,分析结果和平均值在正常的分析误差和标准值的不确定度范围内,无统计学上的误差,所有的测定数据均达到了测定要求,因此可以判定候选物样品是稳定的。

2.2.2 短期稳定性

短期稳定性实验主要考察在运输时间内,极端条件下对标准物质稳定性的影响。随机抽取 3 个海泡石样品,分别在 -24°C 和 60°C 温度条件下保存,常温下利用震动实验模拟运输条件,分别在 1、3、5、7 天定期取样分析。检验组分及分析方法与均匀性检验保持一致,包括: Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、La、Li、Lu、U、Nb、Nd、Ni、Pb、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 共 24 种。短期稳定性检验结果见表 3。

测试结果显示,拟合直线斜率 b_1 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,各组分无方向性变化和统计学上的明显差异,表明该海泡石样品短期稳定性良好。

3 候选物定值

3.1 定值指标和定值方法

海泡石标准物质定值采用 9 家通过国家计量认证的实验室联合定值方式开展,参加定值的单位有:湖北省地质实验测试中心、江苏省地质调查研究院、河南省岩石矿物测试中心、河北省地质实验测试中心、中国地质调查局南京地质调查中心、中国地质调查局西安地质调查中心、中国地质调查局沈阳地质调查中心、核工业东北测试研究所以及中国地质调查局天津地质调查中心。本文对 65 种组分进

表 2 海泡石候选物长期稳定性检验结果

Table 2 Long term stability test results of the candidates

样品 Samples	参数 Parameters	组分含量($\times 10^{-6}$)				Components content ($\times 10^{-6}$)			
		Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs
海泡石 Sepiolite	平均值 Average	71.9	3.69	0.18	1.95	36.0	14.5	118	3.93
	b_1	0.2253	0.0137	0.0013	-0.0050	-0.3087	-0.2227	-0.5633	-0.0260
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	3.6349	0.2095	0.0049	0.0513	2.1964	0.44048	2.7345	0.1291
	U_s	5.72	0.33	0.0077	0.081	3.45	0.69	4.30	0.20
样品 Samples	参数 Parameters	组分含量($\times 10^{-6}$)				Components content ($\times 10^{-6}$)			
		La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
海泡石 Sepiolite	平均值 Average	30.6	57.7	0.26	0.20	3.85	23.7	58.9	8.68
	b_1	-0.1137	-0.6933	0.0050	-0.0017	0.1100	-0.2930	-0.4230	0.0633
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	1.2168	2.2426	0.0084	0.0223	0.1812	1.6752	1.7402	0.2533
	U_s	1.91	3.53	0.013	0.035	0.28	2.63	2.74	0.40
样品 Samples	参数 Parameters	组分含量 ($\times 10^{-2}$)				Components content ($\times 10^{-2}$)			
		K ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
海泡石 Sepiolite	平均值 Average	63.3	4.44	1.48	18.0	2.57	0.11	0.32	0.18
	b_1	0.0640	-0.0063	0.0077	-0.0077	0.0027	0.0003	-0.0003	0.0003
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.1146	0.0293	0.0113	0.0674	0.02055	0.0032	0.0020	0.0020
	U_s	0.18	0.046	0.018	0.11	0.032	0.005	0.0032	0.00329

表 3 海泡石候选物短期稳定性检验结果

Table 3 Short term stability test results of the candidates

温度(℃) Temperature (℃)	参数 Parameter	组分含量				Components content ($\times 10^{-6}$)			
		Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs
-24℃	平均值 Average	70.9	3.71	0.18	1.66	37.4	14.7	115	3.99
	b_1	0.39	0.01	0.001	0	0.2	0.04	0.23	0.01
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.79	0.06	0.003	0.04	0.21	0.18	0.26	0.06
60℃	平均值 Average	72	3.7	0.18	1.77	35.9	14.9	115	3.94
	b_1	0.06	0.02	0.001	0	-0.07	0.23	0.2	0.026
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.24	0.05	0.003	0.02	0.34	0.31	1.31	0.026
温度(℃) Temperature (℃)	参数 Parameter	组分含量				Components content ($\times 10^{-6}$)			
		La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
-24℃	平均值 Average	31	57.4	0.25	0.23	3.91	23.8	57.1	8.6
	b_1	0.12	0.29	0.001	0	0	0.05	0.13	0.016
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.16	0.31	0.003	0.01	0.04	0.08	0.37	0.021
60℃	平均值 Average	30.4	58.2	0.26	0.22	3.99	23.2	59.3	8.76
	b_1	0.06	0.37	0	-0.006	0	0.23	0.36	-0.01
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.55	0.63	0.01	0.01	0.02	0.24	0.47	0.07

(续表 3)

温度(℃) Temperature (℃)	参数 Parameter	组分含量(×10 ⁻²) Components content (×10 ⁻²)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
-24℃	平均值 Average	63.5	4.42	1.45	18.0	2.55	0.11	0.32	0.19
	<i>b</i> ₁	-0.02	-0.007	0	0.02	-0.001	0	-0.001	0
	<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.03	0.013	0.01	0.04	0.003	0.001	0.003	0.01
60℃	平均值 Average	63.5	4.43	1.46	18.0	2.59	0.12	0.32	0.19
	<i>b</i> ₁	-0.001	0.002	0.001	-0.01	0.001	0.0007	0.001	-0.001
	<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.003	0.005	0.003	0.024	0.01	0.0011	0.003	0.003

行了定值。F 和 Se 由于方法和仪器设备的原因,测试结果的平行性与稳定性无法达到标准物质的要求,没有完成定值;共完成了其他 63 种组分的定值,包括:二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化亚铁、氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾、氧化锰、二氧化钛、五氧化二磷、结晶水、灼烧减量、硫、铜、铅、锌、钴、镍、铬、镉、钨、钼、汞、砷、锑、铷、锶、钡、铀、钍、二氧化碳、全碳、银、硼、锡、锂、铯、铍、镓、铟、铋、钒、铌、钽、锆、钪、稀土 15 种,其中 FeO、Cd、Hf、Mo、Sb 由于定值结果较为分散,只报出参考值;S 含量太低无法进行均匀性检验,也只报出参考值,其他组分都报出认定值及扩展不确定度。定值方法选择测试各组分的国标方法,以传统化学分析方法和现代仪器分析方法相结合的方式,其中主量元素主要采用传统化学方法,如重量法、容量法、比色法等,并辅以 XRF 法^[20-22];微量元素、稀土元素以 ICP-MS/OES 为主;对于 ICP-MS 易产生干扰的元素如 Cd,采用石墨炉 AAS 法,W、Mo 采用传统极谱法等^[23-32]。采用以上方法对标准物质进行初步检测,再根据初测的含量值,对选用的方法进行了改进,或者选用其他更为适合的检测方法。由于选取了准确度高的方法,在技术上保障了定值数据的高质量。各组分的具体分析方法见表 4。

3.2 数据统计处理

海泡石标准物质研制中共 9 个实验室参与定值工作,共计测试 63 种组分,每个合作实验室对每一组分提交 4 个重复的检测数据。在进行以上定值数据初步处理后,以各实验室数据为一个基本单元,按照元素汇总检测数据相关信息,包括各实验室数据平均值、标准偏差、测试次数、测试方法及合作实验室的编号。在此基础上,按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》进行数据的统计处理。

3.2.1 平均值的统计处理

汇总各实验室数据的平均值,并以平均值数据

表 4 海泡石候选物分析指标及其分析方法

Table 4 Analytical methods of elements in sepiolite candidates

组分 Component	测试方法 Analytical methods	组分 Component	测试方法 Analytical methods
Ag	ICP-MS, ES	Sb	ICP-MS, AFS
As	ICP-MS, AFS	Sc	ICP-MS, ICP-OES
B	ICP-OES, ES	Sm	ICP-MS, ICP-OES
Ba	ICP-MS, ICP-OES	Sn	ICP-MS, ES
Be	ICP-MS, ICP-OES	Sr	ICP-MS, ICP-OES
Bi	ICP-MS, AFS	Ta	ICP-MS
Cd	ICP-MS, GFAAS	Tb	ICP-MS, ICP-OES
Ce	ICP-MS, ICP-OES	Th	ICP-MS
Co	ICP-MS, ICP-OES	Tm	ICP-MS, ICP-OES
Cr	ICP-MS, ICP-OES	U	ICP-MS, LF
Cs	ICP-MS, ICP-OES	V	ICP-MS, ICP-OES
Cu	ICP-MS, ICP-OES	W	ICP-MS, ICP-OES
Dy	ICP-MS, ICP-OES	Y	ICP-MS
Er	ICP-MS, ICP-OES	Yb	ICP-MS, ICP-OES
Eu	ICP-MS, ICP-OES	Zn	ICP-MS, ICP-OES
Ga	ICP-MS	Zr	ICP-MS, ICP-OES
Gd	ICP-MS, ICP-OES	SiO ₂	GR, VOL, XRF
Hf	ICP-MS	Al ₂ O ₃	VOL, ICP-OES, XRF
Hg	CVAAS, AFS	Fe ₂ O ₃	COL, ICP-OES, XRF
Ho	ICP-MS, ICP-OES	FeO	VOL
In	ICP-MS, GFAAS	MgO	VOL, ICP-OES, XRF
La	ICP-MS, ICP-OES	CaO	VOL, ICP-OES, XRF
Li	ICP-MS, ICP-OES	Na ₂ O	AAS, ICP-OES, XRF
Lu	ICP-MS, ICP-OES	K ₂ O	AAS, ICP-OES, XRF
Nb	ICP-MS	TiO ₂	COL, ICP-OES, XRF
Nd	ICP-MS, ICP-OES	MnO	AAS, ICP-OES, XRF
Ni	ICP-MS, ICP-OES	P ₂ O ₅	COL, ICP-OES, XRF
Pb	ICP-MS, ICP-OES	H ₂ O ⁺	GR
Pr	ICP-MS, ICP-OES	CO ₂	VOL, IR
Rb	ICP-MS, ICP-OES	TC	VOL, IR
S	ICP-OES, IR, VOL	LOI	GR

注: AFS—原子荧光光谱法; GFAAS—石墨炉原子吸收光谱法; CVAAS—冷蒸汽原子吸收光谱法; ES——米光栅发射光谱法; IR—红外光谱法; VOL—容量法; LF—极谱法; GR—重量法; COL—比色法。

为基本单元,用狄克逊法(置信水平为 95%)和格拉布斯法(置信水平为 95%)进行离群值的检验。将狄克逊和格拉布斯检验共同剔除的数据予以剔除,离群值不再参与标准物质定值数据处理统计。将以上离群数据剔除后,加权总平均值即为标准值。

经统计计算,海泡石标准物质原始数据共 4992 个,剔除 272 个离群值数据,剔除率为 5.45%。

3.2.2 定值数据正态分布检验

海泡石标准物质测试数据的正态分布检验采用夏皮洛-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行检验。经检验,有 2 种组分的 W 值介于置信概率取 95% 和 99% 的列表值之间,呈现近似正态分布,其余 W 值均大于置信概率 95% 的列表值,为正态分布。呈现近似正态分布的元素是:Ce、Y。

3.3 认定值及不确定度

按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的规定,本项目研制的海泡石标准物质的不确定度的来源由三部分组成:均匀性引入的不确定度(u_{bb});稳定性引入的不确定度(u_s);定值过程引入的不确定度(u_{char})。

将均匀性引入的不确定度(u_{bb})、稳定性引入的不确定度(u_s)、定值过程引入的不确定度(u_{char})进行合成,即为标准物质的合成不确定度(u_{CRM}),其计算公式为:

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

式中: $u_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}}$ (n 表示组内测量次数);

$u_s = s(b_1) \times t$ (t 表示最后一次稳定性实验时间);

$u_{char} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (s 为实验室平均值数据间的标准偏差, n 为实验室平均值数据数)。

由于该海泡石标准物质的定值组分较多,在均匀性和稳定性检验中选取了具有代表性的部分指标进行检验。根据结果可以看出,该系列标准物质具有良好的均匀性和稳定性,能够满足相关研究的需求。以此类推,对于未进行均匀性和稳定性检验的指标,认为它们均具有良好的均匀性和稳定性,忽略由此引入的不确定度。将合成标准不确定度(u_{CRM})乘以包含因子 k ,即为研制标准物质特性量值的扩展不确定度(U_{CRM}):

$$U_{CRM} = k \times u_{CRM}$$

式中:包含因子 k 取 $k = 2$ 。

按照 JJF 1343—2012,对于单一方法的元素定值需进行 B 类不确定度评定,评定公式为:

$$S = \Delta/k$$

式中: Δ 为通常情况下估计出某项影响因素的极限值; k 为被测量不同分布时的包含因子。在正态分布下,置信概率为 95% 时, $k = 1.96$ 。

对于 LOI、 H_2O^+ 、FeO、Ga、Hf、Nb、Ta、Th 和 Y 定值采用了单一分析方法,需进行 B 类不确定度评定。

海泡石标准物质各组分的认定值及其扩展不确定度见表 5。

3.4 溯源性的建立

为保证标准物质的溯源性,标准物质的认定值

表 5 海泡石标准物质的认定值及其扩展不确定度
Table 5 Certified values and expanded uncertainty of the sepiolite standard material

组分	单位	认定值及扩展 不确定度	组分	单位	认定值及扩展 不确定度
Component	Unit	Certified values and expanded uncertainty	Component	Unit	Certified values and expanded uncertainty
Ag	10 ⁻⁶	0.15 ± 0.02	Sb	10 ⁻⁶	(0.57)
As	10 ⁻⁶	2.3 ± 0.3	Sc	10 ⁻⁶	5.6 ± 0.5
B	10 ⁻⁶	6.9 ± 0.5	Sm	10 ⁻⁶	4.3 ± 0.5
Ba	10 ⁻⁶	72 ± 7	Sn	10 ⁻⁶	1.2 ± 0.2
Be	10 ⁻⁶	3.6 ± 0.4	Sr	10 ⁻⁶	49 ± 5
Bi	10 ⁻⁶	0.18 ± 0.03	Ta	10 ⁻⁶	0.30 ± 0.04
Cd	10 ⁻⁶	(1.8)	Tb	10 ⁻⁶	0.62 ± 0.05
Ce	10 ⁻⁶	39 ± 4	Th	10 ⁻⁶	3.8 ± 0.4
Co	10 ⁻⁶	15 ± 2	Tm	10 ⁻⁶	0.27 ± 0.03
Cr	10 ⁻⁶	116 ± 9	U	10 ⁻⁶	5.3 ± 0.4
Cs	10 ⁻⁶	4.0 ± 0.3	V	10 ⁻⁶	81 ± 7
Cu	10 ⁻⁶	25 ± 2	W	10 ⁻⁶	0.50 ± 0.07
Dy	10 ⁻⁶	3.3 ± 0.3	Y	10 ⁻⁶	23 ± 3
Er	10 ⁻⁶	1.8 ± 0.2	Yb	10 ⁻⁶	1.6 ± 0.2
Eu	10 ⁻⁶	0.8 ± 0.1	Zn	10 ⁻⁶	105 ± 8
Ga	10 ⁻⁶	5.9 ± 0.4	Zr	10 ⁻⁶	43 ± 4
Gd	10 ⁻⁶	4.0 ± 0.6	SiO ₂	10 ⁻²	63.55 ± 0.19
Hf	10 ⁻⁶	(1.2)	Al ₂ O ₃	10 ⁻²	4.45 ± 0.07
Hg	10 ⁻⁶	0.16 ± 0.02	TFe ₂ O ₃	10 ⁻²	1.46 ± 0.07
Ho	10 ⁻⁶	0.66 ± 0.05	FeO	10 ⁻²	(0.10)
In	10 ⁻⁶	0.027 ± 0.003	MgO	10 ⁻²	18 ± 0.2
La	10 ⁻⁶	30 ± 4	CaO	10 ⁻²	2.56 ± 0.09
Li	10 ⁻⁶	55 ± 5	Na ₂ O	10 ⁻²	0.12 ± 0.01
Lu	10 ⁻⁶	0.26 ± 0.02	K ₂ O	10 ⁻²	0.32 ± 0.02
Mo	10 ⁻⁶	(0.25)	P ₂ O ₅	10 ⁻²	0.41 ± 0.02
Nb	10 ⁻⁶	3.9 ± 0.4	TiO ₂	10 ⁻²	0.18 ± 0.01
Nd	10 ⁻⁶	24 ± 3	MnO	10 ⁻²	0.022 ± 0.003
Ni	10 ⁻⁶	57 ± 4	H ₂ O ⁺	10 ⁻²	6.39 ± 0.18
Pb	10 ⁻⁶	8.7 ± 0.7	CO ₂	10 ⁻²	1.63 ± 0.06
Pr	10 ⁻⁶	6.0 ± 0.6	TC	10 ⁻²	0.63 ± 0.03
Rb	10 ⁻⁶	20 ± 2	LOI	10 ⁻²	8.55 ± 0.19
S	10 ⁻⁶	(136)			

应尽可能地溯源到 SI 单位或参考标准,其特性量值主要依据准确可靠的化学和物理测量求得。实验室所有标准溶液都是购买有证标准溶液,要求在有效期内使用,并且在有效期内至少进行一次期间核查。所有新购置的标准溶液需经验收合格后才能投入使用,即利用以前的标准溶液或标准物质进行验证;所有仪器设备必须经过计量部门的检定,检定合格方

可使用,在检测标准物质前必须进行一次期间核查,保证仪器设备安全可靠;所有计量器皿都由计量部门检定。各单位在定值过程中均采用国家一级标准物质(GBW07103、GBW07121)作为监控样品,各组分的实测结果平均值与认定值比较,相对误差均较小,表明定值数据准确、可靠。监控样品质量监控实测结果见表 6。

表 6 监控样品质量监控结果
Table 6 Quality control results of the monitoring samples

样品 Samples	参数 Parameters	组分 Components											
		Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
GBW07103	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	0.033	2.1	24	343	12.4	0.53	0.029	108	3.4	3.6	38.4	3.2
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	0.034	2.13	24.5	322	11.9	0.53	0.031	113	3.60	3.54	39.1	3.45
	相对误差(%) Relative error(%)	1.49	0.71	1.03	3.16	2.06	0.00	3.33	2.26	2.86	0.84	0.90	3.76
GBW07121	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	0.027	0.25	15	1140	1.7	0.094	0.06	48	7.5	23	2.6	2.6
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	0.025	0.26	15.3	1210	1.64	0.10	0.055	46.3	7.21	22.5	2.54	2.63
	相对误差(%) Relative error(%)	3.85	1.96	0.99	2.98	1.80	3.59	4.35	1.80	1.97	1.10	1.17	0.57

样品 Samples	参数 Parameters	组分 Components											
		Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Hg*	Ho	In	La	Li	Lu
GBW07103	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	10.2	6.5	0.85	19	9.3	6.3	4.3	2.05	0.02	54	131	1.15
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	10.5	6.50	0.86	19.5	9.05	6.11	4.24	2.12	0.021	55.9	137	1.16
	相对误差(%) Relative error(%)	2.94	0.00	1.18	2.63	2.69	3.02	1.40	3.41	5.00	3.52	4.58	0.87
GBW07121	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	1.52	0.76	1	18.2	2.4	3.3	4	0.27	0.03	25	24.7	0.11
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	1.52	0.76	1.01	17.7	2.32	3.26	3.89	0.27	0.031	24.4	23.9	0.11
	相对误差(%) Relative error(%)	0.00	0.00	1.00	2.75	3.33	1.21	2.75	0.00	3.33	2.40	3.24	0.00

样品 Samples	参数 Parameters	组分 Components											
		Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	S	Sb	Sc	Sm	Sn
GBW07103	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	3.5	40	47	2.3	31	12.7	466	380	0.21	6.1	9.7	12.5
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	3.44	41.2	47.0	2.40	32.0	13.0	474	369	0.22	6.25	10.0	12.3
	相对误差(%) Relative error(%)	1.71	3.00	0.00	4.35	3.23	2.36	1.72	2.89	4.76	2.46	3.09	1.60
GBW07121	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	0.27	4.5	21	13	7.6	5.7	57	50	0.063	5	3.3	0.8
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	0.28	4.43	20.5	13.5	7.45	5.62	55.0	52.0	0.066	5.03	3.22	0.85
	相对误差(%) Relative error(%)	3.70	1.56	2.38	3.85	1.97	1.40	3.51	4.00	4.76	0.60	2.42	6.25

(续表 6)

样品 Samples	参数 Parameters	组分 Components											
		Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
GBW07103	认定值($\times 10^{-6}$) Certified values($\times 10^{-6}$)	106	7.2	1.65	54	1.06	18.8	24	8.4	62	7.4	28	167
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	110	7.31	1.71	55.5	1.11	18.3	23.3	8.22	62.6	7.51	31.0	156
	相对误差(%) Relative error(%)	3.77	1.53	3.64	2.78	4.72	2.66	2.92	2.14	0.97	1.49	10.71	6.59
GBW07121	认定值($\times 10^{-6}$) Certified value($\times 10^{-6}$)	690	0.34	0.29	1.9	0.11	0.4	45	0.42	7.3	0.69	46	90
	平均值($\times 10^{-6}$) Average($\times 10^{-6}$)	679	0.33	0.30	1.85	0.11	0.39	46.6	0.44	6.93	0.71	40.6	101
	相对误差(%) Relative error(%)	1.59	2.94	3.45	2.63	0.00	2.50	3.56	4.76	5.07	2.90	11.74	12.22

样品 Samples	参数 Parameters	组分 Components													
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	H ₂ O ⁺	CO ₂	LOI
GBW07103	认定值($\times 10^{-2}$) Certified value($\times 10^{-2}$)	72.83	13.4	1	1.03	0.42	1.55	3.13	5.01	0.093	0.29	0.06	0.61	0.15	0.69
	平均值($\times 10^{-2}$) Average($\times 10^{-2}$)	72.8	13.3	0.97	1.06	0.45	1.53	3.11	5.11	0.095	0.30	0.058	0.62	0.14	0.67
	相对误差(%) Relative error(%)	0.04	0.75	3.00	2.91	7.14	1.29	0.64	2.00	2.15	3.45	3.33	1.64	6.67	2.90
GBW07121	认定值($\times 10^{-2}$) Certified value($\times 10^{-2}$)	66.3	16.3	1.34	1.6	1.63	2.66	5.3	2.6	0.131	0.297	0.056	—	0.35	1.28
	平均值($\times 10^{-2}$) Average($\times 10^{-2}$)	66.4	16.2	1.37	1.55	1.61	2.69	5.22	2.56	0.13	0.28	0.054	—	0.33	1.23
	相对误差(%) Relative error(%)	0.15	0.61	2.24	3.13	1.23	1.13	1.51	1.54	0.76	5.72	3.57	—	5.71	3.91

注：“*”代表组分(Hg)含量单位为10⁻⁹。

4 结论

本次研制标准物质所涉及的样品粉碎、均匀性初检、均匀性检验、稳定性检验、定值数据测定及不确定度评定、数据统计计算等程序,均按照《一级标准物质研制》、《地质分析标准物质的研制》以及《标准物质定值的通用原则及统计学原理》进行。

该标准物质的定值组分涵盖了主量元素、微量元素、稀土元素共计 63 种,可供地质、环境等部门用于相关样品的分析方法质量评估、分析质量监控和分析仪器校准等,用于实验室相关样品分析能力验证及实验人员考核等工作,可满足当前正在进行的海泡石矿勘探开发工作需求,也为研发海泡石产品过程中的分析测试提供计量基础。在定值过程中,针对海泡石样品中各组分的测定方法作了改进,开发了一些新的实验方法,可应用于海泡石样品的分析测试工作。

5 参考文献

[1] 李文光. 海泡石粘土矿床的成矿地质特征及找矿远景[J]. 化工矿产地质,2001,23(3):158-164.
Li W G. Minerogenetic geological features of sepiolite clay ore deposit and its prospect of ore - search[J]. Geological Institute for Chemical Minerals,2001,23(3): 158-164.

[2] 周永兴. 从专利变化看国内海泡石应用趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊,2020(3):1-5,53.
Zhou Y X. Application trend of sepiolite in China from patent changes[J]. China Non - metallic Mining Industry Herald,2020(3):1-5,53.

[3] 陈镇,向明辉,蒋鹏,等. 低品位海泡石的酸热改性及对吸附性能的影响[J]. 湖南工程学院学报,2017,27(4):59-63.
Chen Z, Xiang M H, Jiang P, et al. Modification of low grade sepiolite and its effect on adsorption properties [J]. Journal of Hunan Institute of Engineering,2017,27(4):59-63.

- [4] Abad - Valle P, Álvarez - Ayuso E, Murciego A, et al. Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil [J]. *Geoderma*, 2016, 280:57 - 66.
- [5] Xu Y, Liang X F, Xu Y M, et al. Remediation of heavy metal - polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2):193 - 204.
- [6] Zhou J, Fan Z Y, Tian Q, et al. Removal of heavy metal ions by porous sepiolite - based membrane[J]. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15(13):903 - 906.
- [7] Xie S, Wang L, Xu Y M, et al. Performance and mechanisms of immobilization remediation for Cd contaminated water and soil by hydroxy ferric combined acid - base modified sepiolite (HyFe/ABsep) [J]. *Science of The Total Environment*, doi. org/10. 1016/j. scitotenv. 2020. 140009.
- [8] Song N, Hursthouse A, McLellan I, et al. Treatment of environmental contamination using sepiolite: Current approaches and future potential [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 4:2679 - 2697.
- [9] 孟雪芬,冯辉霞,张斌,等. 海泡石的改性方法及其应用研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(9):2319 - 2323.
- [10] 温鑫,谷晋川,魏春梅,等. 腐殖酸 - 海泡石复合钝化剂的制备及其对 Cd 污染土壤的修复[J]. *化工环保*, 2020, 40(5):518 - 523.
- [11] 曹璟,陈镇,张小刚,等. 改性海泡石在焦化废水处理中的应用[J]. *广东化工*, 2020, 47(3):151 - 152, 155.
- [12] Wang F, Ding D P, Hao M, et al. Novel fabrication of a sepiolite supported cobalt - based catalyst *via* a coprecipitation - reduction method [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 200:105909.
- [13] 汤敏,汪彤艳,贺玥莹,等. 三维花球状 BiOCl/海泡石的制备及其在可见光催化降解双酚 A 中的应用[J]. *现代化工*, 2018, 38(10):131 - 136.
- [14] Tang M, Wang X Y, He Y Y, et al. Preparation of 3D flower - like BiOCl/sepiolite and its application in visible light photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(10):131 - 136.
- [15] Dong N, Ye Q, Chen M Y, et al. Sodium - treated sepiolite - supported transition metal (Cu, Fe, Ni, Mn, or Co) catalysts for HCHO oxidation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41:1734 - 1744.
- [16] 唐永翔,董晓晗,韩焱,等. 用于环己烷氧化的 Co_3O_4 /海泡石催化剂的制备和第一性原理研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2020, 30(2):30 - 36.
- [17] Tang Y X, Dong X H, Han Y, et al. Preparation and first principle study of Co_3O_4 /sepiolite catalyst for cyclohexane oxidation [J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2020, 30(2):30 - 36.
- [18] 胡安,袁鸽,张宁,等. 黏土矿物在电池领域的应用研究进展[J]. *新能源进展*, 2020, 8(1):56 - 61.
- [19] Hu A, Yuan G, Zhang N, et al. Advances in the application of clay minerals in the field of batteries[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2020, 8(1):56 - 61.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 方蓬达,张莉娟,王家松,等. 熔融制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定砂岩型铀矿中主量及铀、钍成分[J]. *地质调查与研究*, 2021, 44(2):35 - 39.
- [25] Fang P D, Zhang L J, Wang J S, et al. Simultaneous determination of major elements, uranium and thorium in sandstone type uranium deposits by melting sample preparation wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometry[J]. *Geological Survey and Research*, 2021, 44(2):35 - 39.
- [26] 王祎亚,张中,王毅民,等. X 射线荧光光谱在标准物质和标准方法研究中的应用评介[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10):99 - 110.
- [27] Wang Y Y, Zhang Z, Wang Y M, et al. Review on the

- application of X - ray fluorescence spectrometry in geological reference materials and standard methods[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 99 - 110.
- [22] 王雪莹, 王飞飞, 孙效轩, 等. 钛矿石与钛精矿 X 射线荧光光谱分析与化学分析用标准样品的研制[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(1): 21 - 28.
- Wang X Y, Wang F F, Sun X X, et al. Development of certified reference materials of titanium ore and ilmenite concentrate for X - ray fluorescence spectrometry & chemical analysis [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1): 21 - 28.
- [23] 隆英兰, 王景凤, 韩俊丽, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定多金属矿石中铜、铅、锌、银[J]. 化学分析计量, 2020, 29(6): 38 - 41.
- Long Y L, Wang J F, Han J L, et al. Simultaneous determination of copper, lead, zinc and silver in polymetallic ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(6): 38 - 41.
- [24] 鲁忍. 微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中钨[J]. 化学分析计量, 2020, 29(6): 105 - 108.
- Lu R. Determination of tungsten in tungsten ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(6): 105 - 108.
- [25] Skrzypek G, Sadler R. A strategy for selection of reference materials in stable oxygen isotope analyses of solid materials [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(11): 1625 - 1630.
- [26] 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、铋、碲、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, Sb, 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.
- [27] 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. ICP - MS determination of 34 trace elements in marine sediments[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(4): 459 - 464.
- [28] Low F, Zhang L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP - OES[J]. Talanta, 2012, 101: 346 - 352.
- [29] 张楠, 徐铁民, 吴良英, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 644 - 649.
- Zhang N, Xu T M, Wu L Y, et al. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP - MS using microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 644 - 649.
- [30] 王力强, 王家松, 徐铁民, 等. 敞口酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定海泡石中的氧化铝等主量成分[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 391 - 397.
- Wang L Q, Wang J S, Xu T M, et al. Determination of major elements in sepiolite by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with opening acid dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 391 - 397.
- [31] 郑智慷, 王家松, 曾江萍, 等. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定化探样品中的砷和铋[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(4): 263 - 266.
- Zheng Z K, Wang J S, Zeng J P. Determination of arsenic and antimony in geochemical samples by microwave digestion - atomic fluorescence spectrometry [J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(4): 263 - 266.
- [32] 王力强, 魏双, 王家松, 等. 敞口酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的铝锰钾钠钙镁硫[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(4): 259 - 262.
- Wang L Q, Wei S, Wang J S. Determination of Al, Mn, K, Na, Ca, Mg, S in polymetallic ores by open acid solution - inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(4): 259 - 262.

Preparation of Sepiolite Reference Material for Chemical Composition Analysis

WEI Shuang^{1,2}, WANG Jia - song^{1,2*}, XU Tie - min^{1,2}, FANG Peng - da^{1,2}, WANG Li - qiang^{1,2}, WANG Na^{1,2}

(1. Tianjin Centre of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Centre for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A sepiolite reference material was developed to fill the blank of domestic sepiolite reference material.
- (2) Certified values and uncertainties of 63 components, including major elements, trace elements and rare earth elements were given in the sepiolite CRM.
- (3) The determination method, accuracy and uncertainty evaluation all reached the level of national standard material, and some analytical test methods for sepiolite were developed.

ABSTRACT

BACKGROUND: Sepiolite is a very important non – metallic mineral, which is widely used in aviation, animal husbandry, the chemical industry, environmental protection and other fields. Sepiolite is in great demand and needs a lot of analysis and testing. However, the existing sepiolite reference materials are inadequate and do not satisfy the needs of sepiolite composition analysis. Furthermore, there are no sepiolite reference materials in China, making it necessary to develop one.

OBJECTIVES: To prepare a reference material for composition analysis of sepiolite whose certified value components cover as many elements as possible.

METHODS: Sepiolite samples were collected from Xiangtan, Hunan Province. The samples were subjected to primary crushing, coarse – grain sieving, inactivation, fine grinding and fine grain sieving. After passing the initial inspection, samples were bottled and numbered. Random samples were taken for homogeneity test, stability test. 24 components were selected for homogeneity and stability test.

RESULTS: The results showed that the RSD of 20 components were less than 3% , and the F value of the variance test was less than the critical value of the list [$F_{0.05}(29,60) = 1.65$] , indicating that the homogeneity of the reference material was good. During the investigation period, the contents of 24 components had no significant change, indicating that the standard material was stable. Nine laboratories cooperated with traditional chemical analysis methods and modern instrumental analysis methods to determine the value. The final values were 63 components, covering major, trace and all rare earth elements. The contents of characteristic components MgO and LOI were 18% and 8.55% , respectively. These two components form a certain ladder with the existing reference materials, which can better satisfy the requirements of sepiolite composition analysis.

CONCLUSIONS: The developed sepiolite reference material can be used as the quality control standards for geological prospecting, geochemical investigation and testing of geological and mineral products, as well as for other industries to analyze similar materials. Moreover, in the process of developing the reference material, improvements and developments to the new methods will provide technical support for the subsequent development of the sepiolite reference material.

KEY WORDS: sepiolite; reference material; homogeneity test; stability test; certified values