

文章编号: 0254-5357(2013)06-0944-08

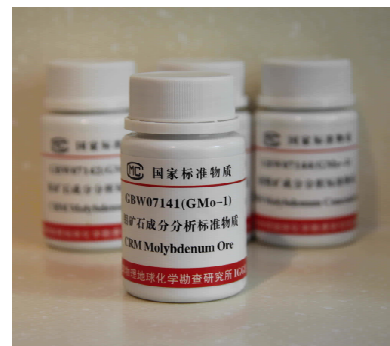
钼矿石与钼精矿成分分析标准物质研制

刘 妹,程志中,顾铁新,黄宏库,鄢卫东,杨 榕,潘含江
(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊 065000)

摘要:钼矿勘查开发与综合利用评价等工作需对其化学成分进行准确测试,标准物质可为分析测试提供基础标准和技术支撑。我国已有的钼矿石和钼精矿标准物质系列性不足,且余量不多,多数样品已耗尽。本文为满足钼矿资源勘查、开发与贸易的总体需求,研制了 3 个钼矿石和 1 个钼精矿成分分析标准物质。根据设计的钼含量的梯度范围和钼矿的矿床成因,在钼矿资源储量最多的河南省采集了 1 个钼尾矿(Mo 含量 0.02%)、1 个钼矿石(Mo 含量 0.09%)和 1 个钼精矿(Mo 含量 50.0%)。3 个钼矿石采用重量法组合制备的方式加工,1 个钼精矿为原样粉碎加工,钼精矿在加工制备过程向球磨机内充氩气保护,防止硫化物氧化。按照一级标准物质研制规范,采用 13 家实验室使用多种准确可靠的方法共同定值,定值元素包括成矿元素(Mo),可综合利用元素(W、S、Cu、Pb、Zn、Fe、Bi),具找矿和矿产评价意义的微量元素(Ag、As、Cd、Mn、P、Pb、Sb)及构成脉石的主成分(SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O)共计 26 种。3 个钼矿石标准物质 Mo 的含量分别为 0.066%、0.15%、0.54%,1 个钼精矿标准物质 Mo 的含量为 50.08%,是已有标准物质的良好补充和完善。标准物质经均匀性和稳定性统计检验具有良好的均匀性和稳定性;标准值计算方法正确,不确定度评定合理,经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 07141~GBW 07144),可用于钼矿的勘查、开发、选冶及贸易中化学成分测试的量值标准与分析质量监控。

关键词:标准物质;钼矿石;钼精矿

中图分类号:TQ421.31;P618.65 **文献标识码:**A



钼矿是中国优势有色金属矿之一,中国钼矿产量、消费量居世界首位^[1-2]。随着钼矿贸易额的不断增加和货源的多元化,国际竞争激烈,钼矿成分的检测和仲裁需有公认的相关标准物质作技术支持。国外钼矿标准物质研制数量较少,加拿大研制了 1 个铜钼矿(Mo 含量 0.048%),蒙古研制了 2 个铜钼矿(Mo 含量 0.007%、0.017%)和 1 个钨钼矿(Mo 含量 0.079%)。中国为满足矿产资源不断增长的需要,加强了金属矿资源的勘查与开发力度,而金属矿产的勘查、开发、评价与综合利用需对矿石化学成分进行准确测试,亦需标准物质为分析测试提供基础标准和技术支撑。1991 年至 2009 年间,湖北省地质实验研究所和锦州沈宏实业集团有限公司先后研制了 3 个钼矿石和 1 个钼精矿成分分析标准物质^[3],这 4 个标准

物质的钼含量分别为 0.11%、1.51%、5.17% 和 40.83%。钼矿的一般工业要求是边界品位(Mo)为 0.03%、工业品位(Mo)为 0.06%,钼精矿在有色金属行业标准中要求钼含量最低不小于 47%^[4]。可见,已有的钼矿石与精矿标准物质尚未形成配套系列,边界品位、工业品位和精矿含量均无法满足要求,且已有的标准物质大部分样品已用尽。

为满足钼矿资源勘查、开发与贸易的总体需求,本文研制了 3 个钼矿石与 1 个钼精矿成分分析标准物质,考虑钼含量的梯度范围和钼矿的矿床成因,在钼矿资源储量最多的河南省采集标准物质候选物。样品通过初加工后对各候选物中钼的含量进行初测,根据钼含量初测结果和设计研制的标准物质的钼含量,采用重量法进行组合制备。钼精矿为原样

收稿日期: 2013-01-21; 接受日期: 2013-05-31
基金项目: 中国地质调查局重要金属矿系列地球化学标准物质研制项目(1212010916019)
作者简介: 刘妹,工程师,从事地球化学标准物质研究。E-mail: liumei1009@163.com。

粉碎加工制备,在加工制备过程中向球磨机内充满氩气,防止硫化物在高温情况下氧化。按照国家一级标准物质研制规范^[5],采用 13 家优秀实验室使用多种准确可靠的方法共同完成定值测试,采用统计学原理对定值原始数据进行汇总处理,及进行标准值与不确定度计算,定值成分共 26 种。

1 标准物质候选物的采集与制备

1.1 候选物采集

- 标准物质候选物的选采主要考虑了如下因素。
- (1) 采样区为钼矿的主要矿床成因类型和工业类型,矿石的组成具有代表性。
- (2) 钼含量涵盖边界品位、工业品位、富矿品位及精矿,可满足各方要求。
- (3) 共生的分散元素含量较高,能满足稀有分散元素综合利用评价的要求。
- (4) 与已有标准物质的选区不重复,使标准物质的成分特征互为补充。

斑岩型和斑岩-矽卡岩型钼矿在我国钼矿资源中占有重要的地位,这两类矿床合计占全国储量的 71%^[6]。从区域分布来看,中南地区占全国钼储量的 35.7%,居首位;从省份分布来看,河南储量最多,占全国储量的 29.9%。我国钼矿多属低品位矿床,矿区平均品位小于 0.1% 的低品位矿床,其储量占总储量的 65%,中等品位(0.1%~0.2%)矿床的储量占总储量的 30%,品位较富的(0.2%~0.3%)矿床的储量占总储量的 4%。因此,根据我国钼矿资源的分布特点,标准物质候选物在河南栾川钼矿采集,样品采集概况见表 1。

表 1 样品采集概况
Table 1 Information of sample collection

样品名称	$w(\text{Mo})/\%$	样品采集质量
		m/kg
钼尾矿	0.02	160
钼矿石	0.09	320
钼精矿	50.0	195

1.2 候选物制备

样品先用颚式破碎机碎至 <1 mm,再于 110℃ 烘干 24 h,在高铝瓷球磨机中磨至 0.074 mm 达 99% 以上(精矿样品球磨时,在球磨机中充满氩气,防止硫化物在高温情况下氧化)。随机抽取 16 份样品用于含量初检,根据初检结果(见表 1),样品按 Mo 含量从低至高的顺序加工,钼矿石 GMo-1~GMo-3 需采用重量法组合制备的方式进行加工,先将组合样品反复堆锥混合,后用球磨机混匀,钼精

矿 GMo-4 为采集的原钼精矿粉直接球磨加工,样品制备概况见表 2。

表 2 样品制备概况
Table 2 Information of samples preparation

样品编号	$w(\text{Mo})/\%$	制备方案	制备质量 m/kg
GMo-1 (钼矿石)	0.066	62.68 kg 钼尾矿+87.32 kg 钼矿石	150
GMo-2 (钼矿石)	0.15	50 kg 钼尾矿+120 kg 钼矿石+ 0.277 kg 钼精矿	170
GMo-3 (钼矿石)	0.54	45 kg 钼尾矿+100 kg 钼矿石+ 1.265 kg 钼精矿	145
GMo-4 (钼精矿)	50.08	140 kg 钼精矿	140

2 标准物质均匀性检验

2.1 均匀性检验

按照国家一级标准物质技术规范要求,从分装的最小包装瓶中随机抽取 25 瓶样品,每瓶取双份用 X 射线荧光光谱压片法(称样量 4 g),测试 Mo、S、P、Cu、Mn、Rb、Sr、Ti、Zn、Fe₂O₃、CaO、K₂O 计 12 种代表性成分。4 个标准物质中 GMo-1~GMo-3 分析结果用含量表示,GMo-4 用 X 射线荧光光谱测量强度表示。4 个样品均匀性检验结果列于表 3 和表 4。

从检验结果可见,检测项目的 F 实测值均小于列表临界值 $F_{0.05(24,25)}=1.96$,绝大多数元素的相对标准偏差 <1%,所有检测项目的相对标准偏差均小于 3.0%,在良好测试精度下,样品测试的标准偏差较小,说明样品均匀性良好。

2.2 最小取样量检验

物质的均匀性是个相对概念。当取样量很少时,物质的特性量可能呈现不均匀;当取样量足够多时,物质的均匀程度能够达到预期要求,就可认为是均匀的^[7]。为验证取样量较少情况下样品的均匀性,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测试钼矿石样品中代表性成分 12 种,采用重量法测试钼精矿样品中的 Mo。取样方式为从最小包装单元中随机抽取 20 瓶子样,每个子样再分取两份,称样量均为 0.1000 g。检验结果的统计参数见表 5 和表 6,检测的 12 种代表性成分 F 实测值均小于 F 列表临界值,相对标准偏差大部分在 3% 以下,个别元素含量偏低,相对标准偏差在 5% 以下。总体上表明在 0.1000 g 取样量情况下,样品仍然是均匀的,最小取样量定为 0.1000 g 是合理的。

表 3 GMo-1 ~ GMo-3 均匀性检验结果

Table 3 Results of homogeneity tests for GMo-1 – GMo-3

样品编号	参数	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$									$w/\%$		
		S	P	Cu	Mn	Mo	Rb	Sr	Ti	Zn	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
GMo-1	$\bar{x}$	3587	1296	50.5	8985	563	34.5	47.3	1338	381	9.80	17.90	0.70
	s	35	7.3	1.3	41	5	0.6	0.6	15.4	3.5	0.05	0.06	0.01
	RSD/%	0.96	0.56	2.52	0.45	0.82	1.68	1.21	1.15	0.92	0.44	0.33	0.99
	F	1.26	1.45	1.44	1.74	0.77	0.72	1.11	1.77	1.03	1.67	1.32	1.51
GMo-2	$\bar{x}$	509	1364	52.1	8709	1353	34.9	47.4	1282	390	9.53	17.56	0.67
	s	44	11	1.1	43	8.6	0.53	0.57	17.5	3.7	0.05	0.08	0.01
	RSD/%	0.86	0.81	2.03	0.50	0.64	1.52	1.20	1.37	0.95	0.45	0.43	0.86
	F	1.1	1.25	1.42	1.71	1.75	0.7	1.19	1.42	0.94	1.62	1.05	1.18
GMo-3	$\bar{x}$	7638	1364	54.0	8597	4842	34.0	46.6	1273	385.8	9.43	17.26	0.65
	s	79	14	1.3	39	38	0.7	0.6	13.3	4.4	0.04	0.06	0.01
	RSD/%	1.00	1.00	2.36	0.45	0.79	1.94	1.25	1.05	1.13	0.41	0.33	0.86
	F	1.90	1.61	0.93	1.92	1.64	0.98	1.33	1.36	0.81	1.52	1.11	0.98

注: $\bar{x}$ 为平均值, s 为标准偏差, RSD 为相对标准偏差, F 为实测值, F 列表临界值 $F_{0.05(24,25)} = 1.96$ 。

表 4 GMo-4 均匀性检验结果(相对强度)

Table 4 Results of homogeneity tests for GMo-4

样品编号	相对强度											
GMo-4	S	P	Cu	Mn	Pb	Sr	Ti	Zn	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
$\bar{x}$	1676	32.4	2.17	5.80	21.8	14.9	0.26	4.40	127.3	14.8	9.73	0.274
s	17	0.4	0.03	0.05	0.1	0.1	0.01	0.03	1.6	0.2	0.14	0.008
RSD/%	1.04	1.25	1.20	0.87	0.37	0.51	2.68	0.67	1.24	1.03	1.41	2.78
F	0.76	1.78	0.84	1.02	1.06	1.45	1.03	1.05	1.04	1.15	0.75	0.71

注: $\bar{x}$ 为平均值, s 为标准偏差, RSD 为相对标准偏差, F 为实测值, F 列表临界值 $F_{0.05(24,25)} = 1.96$ 。

表 5 GMo-1 ~ GMo-3 最小取样量检验结果(称样量 0.1000 g)

Table 5 Results of minimum sampling weight tests for GMo-1 – GMo-3

样品编号	参数	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							$w/\%$				
		Ba	Be	Mn	Mo	P	Sr	Ti	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O
GMo-1	$\bar{x}$	175.1	9.74	9162	666	1169	45.2	1507	5.34	10.54	4.63	18.6	0.67
	s	5.3	0.29	226	19	34	1.2	41	0.14	0.33	0.13	0.5	0.02
	RSD	3.01	2.95	2.47	2.86	2.94	2.73	2.70	2.70	3.14	2.86	2.81	2.60
	F	0.95	1.69	0.70	1.82	0.86	1.88	1.74	1.74	0.96	1.40	0.84	1.56
GMo-2	$\bar{x}$	166.3	8.72	9052	1536	1228	44.4	1448	5.18	10.40	4.70	18.8	0.66
	s	4.6	0.24	231	41	33	1.3	41	0.14	0.27	0.13	0.4	0.02
	RSD/%	2.76	2.73	2.55	2.65	2.68	2.85	2.85	2.77	2.61	2.66	2.21	3.03
	F	1.46	1.09	1.16	1.44	1.03	1.59	1.15	1.41	1.43	1.31	0.98	1.17
GMo-3	$\bar{x}$	171.0	8.89	9072	5331	1175	44.5	1464	5.24	10.4	4.65	18.8	0.66
	s	5.5	0.31	283	175	35	1.4	50	0.17	0.4	0.16	0.5	0.02
	RSD/%	3.21	3.44	3.12	3.29	3.02	3.05	3.41	3.27	3.28	3.44	2.75	3.07
	F	1.16	0.79	1.98	1.57	1.54	1.27	1.13	1.29	1.01	0.90	1.55	1.54

注: $\bar{x}$ 为平均值, s 为标准偏差, RSD 为相对标准偏差, F 为实测值, F 列表临界值 $F_{0.05(19,20)} = 2.14$ 。

3 标准物质稳定性检验

根据国家一级标准物质技术规范要求,自 2009 年 12 月至 2011 年 11 月的 2 年时间,选择钼矿石和钼精矿中的代表性成分 Mo、Mn、S、Cu、Co、SiO₂、CaO 进行 4 次不同时间的测试,每次做 4 个重复测定。稳定性检验结果列于表 7。4 次不同时间分析结果

的平均值均在正常的分析误差和标准值的不确定度范围内,未发现方向性变化和统计学上的明显差异,表明样品稳定。采用 ISO Guide 35(2006)^[8] 线性模型评估稳定性趋势,统计结果显示拟合直线斜率 b_1 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \cdot s(b_1)$, 未观测到不稳定性。

表 6 GMo-4 最小取样量检验结果(称样量 0.1000 g)

Table 6 Results of minimum sampling weight tests for GMo-4

参数	数值
$\bar{x}$	50.38%
s	0.14%
RSD	0.28%
F	1.91

注： $\bar{x}$ 为平均值， s 为标准偏差，RSD 为相对标准偏差， F 为实测值， F 列表临界值 $F_{0.05(19,20)} = 2.14$ 。

4 标准物质定值^[9]

4.1 定值元素和定值方法

本系列钼矿石与精矿标准物质的定值采用多个实验室合作定值方式,由国内分析测试水平高、仪器设备先进,并多次参加过标准物质定值测试,在矿石分析方面经验丰富的 13 家实验室,在统一的技术细则下共同协作完成。定值元素(成分)考虑标准物质的适用性,能满足钼矿勘查、开发、选冶和贸易中生产与科研的需要,主要包括以下四部分。

(1)矿产品的主要有用元素和成矿元素:

Mo、Cu、Co、S

(2)可综合利用的元素:

Ag、Bi、Ge、Pb、Re、Sb、Sn、W、Zn

(3)具有找矿和矿产评价意义的微量元素:

Ag、As、Cd、Mn、P、Pb、Sb

(4)脉石主成分:

SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O

定值方法选用准确可靠的分析方法^[10-16]。主要成矿元素和主成分采用容量法和重量法等经典化学分析方法为主;次量和微量元素以 ICP-AES、ICP-MS、原子吸收光谱、原子荧光光谱、催化极谱法为主。各元素所用的测试方法汇总于表 8。

参加定值测试的 13 家实验室:国家地质实验测试中心、河南省岩石矿物测试中心、吉林省地质科学研究所、沈阳地质矿产研究所、湖北省地质实验研究所、安徽省地质实验研究所、福建省地质测试研究中心、成都综合岩矿测试中心、陕西省地质矿产实验研究所、北京矿冶研究总院、湖南省矿产测试利用研究所、河北省地矿中心实验室、中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

4.2 定值数据的统计处理

定值数据的统计处理以国家计量技术规范 JJF 1343—2012 为指导,具体处理过程与步骤参考鄢明才等^[17]的方法。对全部原始数据,先进行技术审核,剔除方法原理上明显缺陷的数据组,对有明显系

统偏倚或精度差的数据组提请测试实验室进行复验分析或予以剔除,再以各实验室(方法)提供的平均值数据为基本单元,以给定样品和元素的数据为基本统计单元,用 Grubbs 准则剔除离群数据(离群数据不再参与以后的统计处理),用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态检验。

4.3 标准值的确定

本系列标准物质各元素或成分的数据为正态或近似正态分布,按照 JJF 1006—94 和 JJF 1343—2012 的要求,以算术平均值作为最佳估计值。依据国家一级标准物质技术规范的基本要求,有不同原理的分析方法相互核验、方法数据一致性良好且参与统计的实验室平均值数据组数不少于 6 组的最佳估计值定为标准值。当数据精度低、不满足要求时定为参考值,以带括号的数据表示。

4.4 不确定度的估算

化学测量尤其以微量元素为主要对象的地球化学标准物质的定值,由于样品常需经分解、分离富集和测量等复杂的分析步骤,测量值不易连续溯源,只能依据测试结果的比较对不确定度进行估算。本系列标准物质主要矿物成分的测试方法都是以经典化学法为主,微量元素的测试以常规习用的标准方法为主,测试方法准确可靠,可以认为实验室间的误差是定值测试的主要误差源,实验室间的标准偏差是标准值不确定度的主要来源。本系列标准物质的不确定度采用鄢明才^[18]提出的方法进行估算。

各元素和成分的标准值与不确定度列于表 9。

4.5 溯源性讨论

为确实把握主要误差源,尽可能减小测试误差,本系列标准物质定值的准确度与溯源性主要从以下方面来保证。

(1)参加定值测试的实验室具有相关矿石类地球化学标准物质定值经验,仪器设备优良,具计量认证资质。

(2)保证标准和量具准确可靠。制作校正曲线的标准溶液所用的试剂为纯度标准物质、高纯金属、基准试剂和高纯物质,或经与国家标准溶液做过比对。天平和容量器具按有关规定进行校验和校准。

(3)矿石主量元素以容量法、重量法等经典化学分析方法为定值的主体测试方法,这些测量方法可溯源到基本物理量。次量和微量元素采用国家或行业标准方法,以 ICP-AES 与 ICP-MS、原子吸收光谱、原子荧光光谱、催化极谱和分光比色法为主。

表 7 钼矿石与钼精粉稳定性检验结果

Table 7 Results of stability tests for GMo-1 – GMo-4

元素	测定时间	GMo – 1	GMo – 2	GMo – 3	GMo – 4
Mo (10 ⁻²)	标准值	0.066 ± 0.003	0.15 ± 0.01	0.54 ± 0.01	50.08 ± 0.14
	2009 年 12 月	0.067	0.15	0.53	50.12
	2010 年 7 月	0.067	0.15	0.53	50.00
	2010 年 11 月	0.065	0.15	0.52	50.13
	2011 年 11 月	0.066	0.15	0.55	50.10
	<i>b</i> ₁	0.00007	0.00000002	0.00000002	0.0000007
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.00022	0.00056919	0.00256109	0.0153296
Mn (10 ⁻²)	标准值	0.92 ± 0.04	0.91 ± 0.03	0.91 ± 0.03	0.15 ± 0.01
	2009 年 12 月	0.92	0.90	0.90	0.16
	2010 年 7 月	0.92	0.91	0.91	0.15
	2010 年 11 月	0.92	0.90	0.90	0.15
	2011 年 11 月	0.92	0.92	0.91	0.15
	<i>b</i> ₁	0.00014	0.0000001	0.0000003	0.0000001
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.00060	0.0028611	0.0013789	0.0013372
S (10 ⁻²)	标准值	0.38 ± 0.06	0.45 ± 0.06	0.68 ± 0.08	33.95 ± 0.9
	2009 年 12 月	0.40	0.45	0.72	33.89
	2010 年 7 月	0.33	0.41	0.65	33.98
	2010 年 11 月	0.39	0.44	0.71	33.83
	2011 年 11 月	0.38	0.44	0.66	33.60
	<i>b</i> ₁	0.00006	0.000004	0.000004	0.000008
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.00939	0.004319	0.009120	0.042122
Cu (10 ⁻⁶)	标准值	46 ± 4	46 ± 3	48 ± 2	285 ± 41
	2009 年 12 月	41.5	42.8	46.6	245
	2010 年 7 月	42.9	44.8	50.2	284
	2010 年 11 月	42.3	42.3	47.2	282
	2011 年 11 月	46.1	45.9	48.2	284
	<i>b</i> ₁	0.183	0.002	0.001	0.010
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.225	0.138	0.125	1.349
Co (10 ⁻⁶)	标准值	13.3 ± 0.6	12.9 ± 0.6	13.2 ± 0.6	10.1 ± 0.8
	2009 年 12 月	13.5	13.5	13.5	10.8
	2010 年 7 月	12.9	12.8	13.2	9.9
	2010 年 11 月	13.8	13.3	13.2	10.1
	2011 年 11 月	13.1	12.9	13.0	10.1
	<i>b</i> ₁	0.009	0.013	0.008	0.009
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.118	0.345	0.248	0.423
SiO ₂ (10 ⁻²)	标准值	57.23 ± 0.34	57.47 ± 0.19	56.87 ± 0.26	7.58 ± 0.2
	2009 年 12 月	57.41	57.54	56.95	7.64
	2010 年 7 月	57.48	57.37	56.66	7.66
	2010 年 11 月	56.98	57.56	56.72	7.65
	2011 年 11 月	57.34	57.41	56.79	7.54
	<i>b</i> ₁	0.0058	0.000005	0.000002	0.0000005
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.0644	0.005388	0.007055	0.0033223
CaO (10 ⁻²)	标准值	18.37 ± 0.44	18.13 ± 0.33	18.09 ± 0.27	1.95 ± 0.16
	2009 年 12 月	18.28	17.92	17.89	2.06
	2010 年 7 月	18.25	18.15	18.15	1.98
	2010 年 11 月	18.47	18.11	18.11	2.00
	2011 年 11 月	18.43	18.15	18.09	1.98
	<i>b</i> ₁	0.0074	0.00006	0.0002	0.00006
	<i>t</i> _{0.05} · <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.0233	0.03806	0.0416	0.01401

注： *b*₁ 为拟合直线的斜率, *s*(*b*₁) 为斜率的标准偏差, *t*_(0.95, *n* – 2) = 4.30。

表 8 各元素定值测试方法

Table 8 Main analysis methods for elements determination

元素	数据 组数	测定方法 (括号内数据为该方法实测组数)
Mo	14	COL(5),GR(4),ICP-MS(2),ICP-AES(2),POL(1)
S	11	VOL(9),GR(1),IR(1)
Ag	11	ICP-MS(6),AES(2),AAS(3)
As	13	AFS(11),ICP-MS(2)
Bi	13	AFS(8),ICP-MS(5)
Cd	8	GFAAS(4),ICP-MS(4)
Co	12	ICP-MS(9),AAS(2),ICP-AES(1)
Cr	11	ICP-AES(9),ICP-MS(2)
Cu	13	ICP-AES(10),ICP-MS(2),COL(1)
Ge	13	AFS(11),ICP-MS(2)
Mn	15	ICP-AES(12),ICP-MS(2),COL(1)
Ni	13	ICP-AES(9),ICP-MS(4)
P	12	ICP-AES(9),COL(3)
Pb	10	ICP-AES(6),ICP-MS(4)
Re	9	COL(8),ICP-MS(1)
Sb	13	AFS(8),ICP-MS(5)
Sn	9	AES(7),ICP-MS(2)
W	12	POL(5),COL(3),ICP-MS(3),ICP-AES(1)
Zn	11	ICP-AES(6),ICP-MS(6)
SiO ₂	12	GR(10),VOL(1),ICP-AES(1)
Al ₂ O ₃	14	ICP-AES(8),VOL(6)
Fe ₂ O ₃	14	VOL(7),ICP-AES(5),COL(2)
MgO	7	ICP-AES(6),AAS(1)
CaO	14	VOL(8),ICP-AES(6)
Na ₂ O	14	ICP-AES(11),AAS(3)
K ₂ O	15	ICP-AES(11),AAS(4)

注: COL—分光光度法,GR—重量法,ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法,ICP-AES—电感耦合等离子体光谱法,POL—极谱法,VOL—容量法,IR—高频燃烧红外法,AES—原子发射光谱法,AAS—原子吸收光谱法,AFS—原子荧光光谱法,GFAAS—石墨炉原子吸收光谱法。

(4) 优选分析试剂,尽量降低空白。随同分析的全过程进行空白检验,以监测和防止试剂和器具的污染影响分析结果,这对痕量元素的分析尤为必需。同时定值分析过程中采用国家一级标准物质 GBW 07239 监控测试的质量,其实测结果与标准值相比一致性良好。

5 结语

本系列 3 个钼矿石与 1 个钼精矿成分分析标准物质于 2012 年 3 月由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 07141 ~ GBW 07144)。标准物质均匀性与稳定性良好,经 13 家不同部门实验室采用不同原理的方法共同完成定值测试,定值元素包括成矿元素、可综合利用元素、具找矿和矿产评价意义的微量元素及构成脉石

表 9 标准值与不确定度

Table 9 The certified values and its uncertainty

元素	GMo-1	GMo-2	GMo-3	GMo-4
Mo(10 ⁻²)	0.066±0.003	0.15±0.01	0.54±0.02	50.08±0.14
S(10 ⁻²)	0.38±0.05	0.44±0.04	0.68±0.07	33.72±0.55
Ag(10 ⁻⁶)	(0.11)	0.10±0.02	0.13±0.03	(2.1)
As(10 ⁻⁶)	5.2±0.5	4.8±0.6	4.7±0.5	(2.2)
Bi(10 ⁻⁶)	6.9±0.5	7.4±0.5	8.2±0.5	86±6
Cd(10 ⁻⁶)	0.50±0.05	0.52±0.05	0.52±0.05	0.20±0.03
Co(10 ⁻⁶)	13.3±0.6	12.9±0.6	13.2±0.6	10.2±0.7
Cr(10 ⁻⁶)	23±3	23±4	23±2	30±5
Cu(10 ⁻⁶)	46±4	46±3	48±2	266±27
Ge(10 ⁻⁶)	6.2±0.8	6.0±0.8	6.2±0.6	(0.67)
Mn(10 ⁻²)	0.92±0.04	0.91±0.03	0.91±0.03	0.15±0.01
Ni(10 ⁻⁶)	54±4	52±5	52±4	(20)
P(10 ⁻⁶)	1160±59	1231±62	1210±66	(130)
Pb(10 ⁻⁶)	9.1±1.5	10.5±1.2	13.7±1.7	316±28
Re(10 ⁻⁶)	(0.07)	0.12±0.03	0.31±0.04	23±2
Sb(10 ⁻⁶)	0.58±0.05	0.60±0.03	0.73±0.06	13.2±1.6
Sn(10 ⁻⁶)	4.7±0.7	4.5±0.6	4.7±0.7	(11.9)
W(10 ⁻⁶)	489±25	518±33	557±60	732±69
Zn(10 ⁻⁶)	357±14	365±12	360±15	68±6
SiO ₂ (10 ⁻²)	57.23±0.34	57.47±0.19	56.87±0.26	7.58±0.20
Al ₂ O ₃ (10 ⁻²)	5.20±0.15	5.20±0.17	5.12±0.10	(1.16)
Fe ₂ O ₃ (10 ⁻²)	10.05±0.20	9.89±0.18	9.88±0.24	1.23±0.04
MgO(10 ⁻²)	4.29±0.12	4.37±0.12	4.35±0.18	1.96±0.16
CaO(10 ⁻²)	18.37±0.44	18.13±0.33	18.09±0.29	1.95±0.16
Na ₂ O(10 ⁻²)	0.90±0.02	0.91±0.03	0.90±0.03	(0.21)
K ₂ O(10 ⁻²)	0.66±0.02	0.66±0.02	0.66±0.01	(0.06)
油水总量(10 ⁻²)	-	-	-	0.85±0.17

注: “±”后的数据为不确定度,括号内的数据为参考值。

的主成分共计 26 种。Mo 的含量分别为 0.066%、0.15%、0.54%、50.08%,涵盖了不同的矿石品位与精矿含量,与已有的 4 个钼矿石与精矿标准物质(GBW 07238、GBW 07239、GBW 07285、GBW 07199)互为补充,更具实用性,系列性更强。可广泛用于钼矿的勘查、开发、选冶及贸易中化学成分对比、量值溯源、量值传递和日常分析的质量监控,对提高我国钼矿石与精矿的测试水平将起重要作用。

金属矿是现代经济发展的战略资源,我国制造业和冶金工业的规模位居世界首位,金属矿产进口的规模和贸易额已为世界之最。金属矿产的勘查、评价、开发与综合利用及金属矿国际贸易中矿石成分的检测和仲裁,都必须对矿石化学成分进行准确测试。我国金属矿种类繁多,目前已研制的各类金属矿石地球化学标准物质百余种,但这些标准物质基本上是从矿产勘查与评价出发,仅有低端含量,缺乏作为国际贸易主体的富矿品位和富集产品的含量品级;以找矿突破为当前紧要任务的资源勘查所需

的各类金属矿,如汞、铋、铊、钒、钛、镁、钾等地球化学标准物质尚属空缺。因此,需逐步补充研制系列金属矿地球化学标准物质,并使主要金属矿种形成含不同矿石品位与精矿的完整系列,建立完善的金属矿石地球化学标准物质体系,为金属矿和矿产品成分测试提供基础标准和技术支持,以提高金属矿及其产品测试的质量,争取我国在金属矿国际贸易检测与仲裁的主动权和话语权。

6 参考文献

[1] 黄凡,陈毓川,王登红,袁忠信,陈郑辉. 中国钨矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. 中国地质,2011,38(5): 1111-1134.

[2] 王玉峰,王建平,戚开静,朝银银,柳振江. 中国钨产业国际地位的变化及可持续发展建议[J]. 中国矿业,2011,20(9): 9-12.

[3] 全国标准物质管理委员会. 中华人民共和国标准物质目录[M]. 北京: 中国计量出版社,2010.

[4] YS/T 235—2007,中华人民共和国有色金属行业标准: 钨精矿[S].

[5] JJF 1006—94,国家一级标准物质技术规范[S]. 北京: 中国计量出版社,1995.

[6] 朱训. 中国矿情(第二卷 金属矿产)[M]. 北京: 科学出版社,1999.

[7] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术(第二版)[M]. 北京: 中国标准出版社,2003.

[8] ISO Guide 35:2006,Reference Materials—General and Statistical Principles for Certification [S].

[9] JJF 1343—2012,标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].

[10] GB/T 14506. 13—93,硅酸盐岩石化学分析方法[S].

[11] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社,2004.

[12] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社,2007.

[13] 全国有色金属标准化技术委员会与中国标准出版社第五编辑室. 稀有金属及合金标准汇编(方法卷)[S]. 北京: 中国标准出版社,2008.

[14] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社,2011: 338-357.

[15] GB/T 14352. 2—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法: 钼量测定[S].

[16] GB/T 14352. 12—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法: 银量测定[S].

[17] 鄢明才,史长义,顾铁新,卜维,鄢卫东,刘妹. 生物成分系列标准物质的研制[J]. 岩矿测试,2006,25(2): 159-172.

[18] 鄢明才. 地球化学标准物质标准值不确定度估算探讨[J]. 岩矿测试,2001,20(4): 289-293.

Preparation of Molybdenum Ore and Molybdenum Concentrate Reference Materials

LIU Mei, CHENG Zhi-zhong, GU Tie-xin, HUANG Hong-ku, YAN Wei-dong, YANG Rong, PAN Han-jiang

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: Accurate analysis of chemical compositions is vital for exploration and comprehensive utilization of molybdenum minerals. Reference materials can provide criterion and technical support for the chemical composition analysis. At present, there are insufficient reference materials of molybdenum ore and concentrate in series. Most molybdenum ore and concentrate national materials are depleted in China. In order to meet the demand of molybdenum resources exploration, development and trade, three molybdenum ore and 1 molybdenum concentrate reference materials have been prepared, in which the contents of Mo are 0.066%, 0.15%, 0.54% and 50.08%, respectively. Original samples of these reference materials were collected from Henan province which has the largest reserves of molybdenum resource in China. Samples of molybdenum tailing (Mo: 0.02%), molybdenum ore (Mo: 0.09%) and molybdenum concentrate (Mo: 50.0%) were collected. Three molybdenum reference materials were prepared through a weight combination method with corresponding original samples. The molybdenum concentrate reference material was prepared by directly crushing the original sample of molybdenum concentrate. In order to prevent sulfides in molybdenum concentrate from oxidizing, a ball mill was filled with argon during the grinding procedure of the sample. According to the national standard reference materials criterion, a variety of methods at 13 laboratories were applied to determine the chemical compositions. 26 indices including metallogenetic elements (Mo), elements for comprehensive utilization (W, S, Cu, Pb, Zn, Fe, Bi), trace elements for mineral exploration (Ag, As, Cd, Mn, P, Pb, Sb), and principle components in gangue (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) were determined. These reference materials show good homogeneity, stability, standard value and reasonable uncertainty after corresponding statistical tests. They are a good supplement to improve existing reference materials and have already been certified and approved as national primary Certified Reference Materials (CRMs) by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (serial numbers: GBW 07141 – GBW 07144), which can be used to give criterion and quality monitoring to analysis in the process of molybdenum minerals exploration, development, beneficiation, metallurgy and trade.

Key words: reference materials; molybdenum ore; molybdenum concentrate