

文章编号: 0254-5357(2014)01-0067-07

钛铁矿化学成分标准物质研制

洪 飞^{1,2}, 刘耀华^{1,2*}, 吕振生^{1,2}, 赵 伟^{1,2}, 王 卿^{1,2}, 张英明^{1,2}

(1. 山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

2. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要: 当前我国没有钛铁矿化学成分标准物质, 只有与其相似的钒钛磁铁矿石标准物质, 国外钛铁矿标准样品主要是钛铁矿精矿, 不能有效地进行分析质量控制, 因此迫切急需研制钛铁矿化学成分标准物质。本文研制了 5 个钛铁矿化学成分标准物质。样品采自山东省莒县棋山钛铁矿矿区、山东省沂水常庄钛铁矿矿区和河北省承德黑山钛铁矿矿区, 采用流化床对撞式气流粉碎磨将样品细碎至粒度小于 50 μm , 混合均匀后进行均匀性和稳定性检验, 代表性元素的电感耦合等离子体发射光谱和电感耦合等离子体质谱分析结果表明方差检验的 F 值小于临界值, 样品均匀性良好; 所检验的元素经 18 个月 6 次分析, 均未发现统计学意义的明显变化, 样品的短期和长期稳定性良好; 烘样温度 (20 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$) 对亚铁 (FeO) 的稳定性并无影响, 亚铁不会发生氧化。选择 11 家具有资质的实验室, 采取经典分析方法与现代仪器分析技术相结合的方式, 选用两种以上不同原理的准确度高的可靠方法对该标准物质联合定值, 依照 JJF 1343—2012 和一级标准物质技术规范, 5 个钛铁矿化学成分标准物质给出了 46 项组分 (包括主量、痕量和全部稀土元素) 的认定值和不确定度, TiO_2 的含量范围为 2.97% ~ 19.76%, TFe 的含量范围为 18.88% ~ 51.30%, 基本涵盖了我国钛铁矿成矿类型, 能够满足钛铁矿勘查、评价和开发的需求。

关键词: 钛铁矿; 标准物质; 均匀性; 稳定性; 定值; 不确定度

中图分类号: P578.44; TQ421.31

文献标识码: B

钛铁矿是一种重要的矿产资源, 是提取钛和二氧化钛及制取金属钛、钛合金、人造金红石、钛白粉等的主要矿物, 也是钛工业的主要原料。钛白是重要的化工原料, 钛铁合金和含钛钢已发展成为仅次于锰钢的第二大钢系。中国的钛资源现居世界之首, 储量约占世界钛储量的 48%^[1]。钛铁矿占我国钛资源总储量的 98%, 钛铁矿矿床按其产状可分为原生矿床和次生矿床两类, 在钛铁矿型钛资源中, 原生矿占 97%, 砂矿占 3%; 目前主要工业类型分为岩浆矿床、砂矿床和变质矿床。我国钛铁矿分布于 20 个省区, 主要产地为四川、河北、山东、海南、湖北、广东、广西、山西、陕西、河南等省^[2]。

地质标准物质在各地质物料分析测试中起着量值溯源、分析质量控制等作用; 在现代仪器分析中, 地质标准物质用来校准仪器和评价分析方法的准确

度^[3]。目前, 我国还没有钛铁矿化学成分标准物质, 只有与其相似的钒钛磁铁矿石标准物质 GBW 07224 ~ GBW 07227^[4], 由攀枝花钢铁研究院研制, 对钛资源开发起到了重要作用, 但已不能满足今天的需要, 国外钛铁矿标准样品主要是钛铁矿精矿。随着地学科学的发展, 对钛铁矿矿床评价和开发利用要求分析的元素越来越多, 不仅只分析主量元素, 而且需要分析多种微量和痕量元素。因此, 钛铁矿化学成分标准物质的研制, 不仅可为钛铁矿资源的勘查、评价和开发中得到的品位数据提供可靠的质量保证, 也将填补我国钛铁矿标准物质的空白。

本文研制了 5 个钛铁矿化学成分标准物质, 采用流化床对撞式气流粉碎磨将样品细碎至粒度小于 50 μm , 混合均匀后进行均匀性和稳定性检验, 选择 11 家具有资质的实验室, 采取经典分析方法与现代

收稿日期: 2013-03-29; 接受日期: 2013-05-16

基金项目: 国土资源公益性行业专项 (200911044-04)

作者简介: 洪飞, 研究员, 主要从事岩矿测试技术与标准物质研制以及技术管理等工作。E-mail: fhong7266@yahoo.com。

通讯作者: 刘耀华, 研究员, 从事岩矿测试技术与标准物质研制方面的研究工作。E-mail: lyahuasd@sina.com.cn。

仪器分析技术相结合的方式对该标准物质联合定值,依照JJF 1343—2012和一级标准物质技术规范,给出了46项组分(包括主量、痕量和全部稀土元素)的认定值和不确定度,以满足钛铁矿勘查、评价和开发的需求。

1 样品采集与制备

1.1 样品采集

根据我国钛铁矿资源的分布和主要成矿类型^[2-4],同时坚持采集的样品应满足适用性、代表性、容易复制以及量值分布梯度应满足使用要求等原则。选择在已做过详查地质工作的山东省莒县棋山钛铁矿矿区^[5]采集原矿1件(TTK-1)、钛铁精矿2件(TTK-4、TTK-5),在山东省沂水常庄钛铁矿矿区^[6]采集原矿1件(TTK-2),在河北省承德黑山钛铁矿矿区^[7]采集原矿1件(TTK-3)。共采集5个候选样品,基本涵盖我国钛铁矿成矿类型。候选物TFe和TiO₂的含量见表1。

表1 采集的钛铁矿候选物基本特征

Table 1 Basic characteristics of collected ilmenite candidates

样品编号	样品类型	w/%		样品质量 m/kg
		TiO ₂	TFe	
TTK-1	原矿	8.96	19.23	120
TTK-2	原矿	2.97	18.88	120
TTK-3	原矿	12.90	51.30	120
TTK-4	钛铁精矿	19.76	37.81	120
TTK-5	钛铁精矿	16.09	27.10	120

1.2 样品制备

首先将采集的矿样进行手选,用水冲洗干净后晒干,然后用颚式破碎机粗碎,对辊破碎机中碎,人工堆锥混匀过20目筛,最后采用先进的流化床对撞式气流磨细碎,装入犁刀式混匀机混合均匀。采用该技术制备的样品粒度均匀,主要分布在2~25 μm,且粒度均小于50 μm。粒度分布曲线见图1。

加工后的样品存于聚乙烯塑料桶内密封保存,每桶的样品质量约25 kg。分装样品的最小单元,全部采用国际上推荐的中高密度的100 mL聚乙烯瓶,包装单位为80 g/瓶。分装时采用充氩保护,防止了氧化亚铁(FeO)的变化。

2 均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

样品的均匀性是研制标准物质的基础,是标准

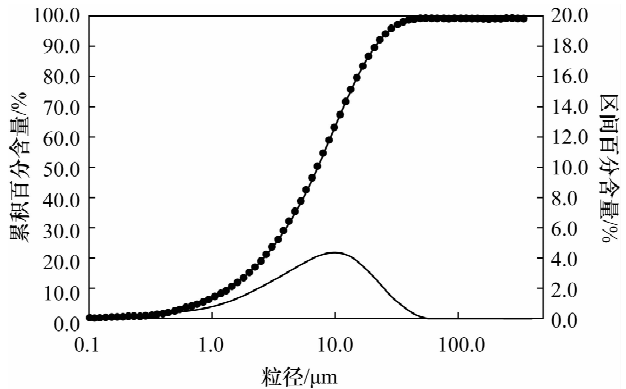


图1 粒度分布曲线

Fig. 1 Grain distribution curves

物质必须具备的特性,也是衡量标准物质加工质量的非常重要的因素。检验方法为:从分装的最小包装单元中随机抽取35个子样,每个样品进行双份测试。采用高精度的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)对TiO₂、TFe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、V、Co、Zn、Sr、Zr、Ba、Th、La、Ce等15个不同含量和不同性质的代表性元素进行测试。根据测试值的相对标准偏差(RSD)和瓶间与瓶内方差检验的F值结果,判定样品的均匀性。

从表2检验结果可以看出,所有成分的RSD均小于5%,大部分成分的RSD小于2%,方差检验的F值小于临界值 $F_{(0.05,34,35)}=1.76$,符合《一级标准物质技术规范》^[8]对均匀性的有关要求,证明制备的样品均匀性良好。

本次均匀度检验取样量为100 mg,用ICP-MS、ICP-AES法测量15项,经方差检验的F实测值均小于临界值,均匀性检验合格,说明100 mg取样量可满足多种成分分析的要求,因此本次研制的标准物质最小取样量推荐为100 mg。

2.2 稳定性检验

按照《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)^[9]对标准物质稳定性的有关要求,对样品进行短期稳定性和长期稳定性检验。短期稳定性是指定运输条件下不同温度对特性值的影响,长期稳定性是指在规定贮存条件下特性值随贮存时间变化的趋势。

2.2.1 短期稳定性检验

在-18℃和60℃条件下,将样品放置0、7、20、40天,测量其稳定性。采用ICP-MS和ICP-AES,

表 2 均匀性检验结果

Table 2 The analytical results of homogeneity test

样品 编号	项目	w/%						w/(μg·g ⁻¹)								
		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TFe	TiO ₂	Ba	Ce	Co	La	Sr	Th	V	Zn	Zr
TTK-1	平均值	5.22	13.76	8.77	0.32	19.21	8.94	64.1	67.6	91.1	27.7	333	2.11	687	262	270
	RSD/%	0.8	1.1	1.0	0.8	0.6	1.1	1.8	1.9	3.4	1.7	0.9	2.1	1.1	0.9	3.0
	F	1.36	0.86	1.20	1.54	1.13	1.31	1.47	0.80	0.99	0.90	1.63	0.73	1.35	1.63	1.09
TTK-2	平均值	4.22	3.86	19.29	0.28	19.03	2.94	15.1	14.1	108	3.82	60.6	2.51	307	391	139
	RSD/%	1.0	1.4	0.9	1.0	0.7	1.1	2.5	3.1	1.8	2.5	1.0	2.5	1.2	1.2	4.3
	F	1.02	0.82	1.62	0.91	1.27	1.41	0.91	1.01	0.79	0.75	0.90	1.10	1.16	0.88	0.99
TTK-3	平均值	6.66	0.95	3.00	0.24	51.38	13.01	37.7	3.56	235	1.40	47.1	0.06	3241	507	15.9
	RSD/%	1.2	1.5	1.2	1.3	0.6	1.2	3.9	4.2	2.0	3.4	1.3	4.5	1.3	1.1	3.8
	F	0.80	1.19	1.01	1.55	0.76	1.07	0.83	1.24	0.95	0.72	1.16	1.10	1.36	1.39	0.81
TTK-4	平均值	2.21	6.75	2.86	0.61	37.92	19.98	58.3	86.6	56.8	31.8	316	2.42	1330	165	248
	RSD/%	1.8	0.7	1.1	1.0	0.4	0.6	2.6	2.6	2.5	2.0	1.0	2.3	1.2	2.2	4.0
	F	0.83	1.59	1.40	1.40	1.18	1.14	1.48	1.19	1.38	1.48	1.34	1.30	0.91	1.31	1.00
TTK-5	平均值	3.62	10.37	5.78	0.52	27.10	16.14	59.5	86.2	71.0	35.0	354	2.21	924	206	257
	RSD/%	1.4	1.5	1.5	1.4	0.7	1.4	4.5	2.0	2.1	1.9	1.5	2.3	1.3	2.6	2.4
	F	1.07	0.75	1.05	0.90	0.58	0.79	1.56	1.31	1.60	1.04	1.07	1.50	0.91	0.85	1.08

对 TiO₂、TFe、FeO、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、V、Co、Sr、La、Ce 等成分进行测定,计算 6 次不同时间的平均值、相对标准偏差及斜率。结果表明:平均值均在正常分析的误差和推荐值的不确定度范围内,并且各组分的斜率 $|\beta_1| < t_{(0.95,n-2)} \cdot s(\beta_1)$,检验结果无方向性变化和统计学上的明显差异,证明样品的短期稳定性符合要求。

2.2.2 长期稳定性检验

在 2010 年 12 月至 2012 年 6 月的 18 个月时间内,采用 ICP-MS 和 ICP-AES,对钛铁矿中易变化的和代表性的 14 个成分(TiO₂、TFe、FeO、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、V、Co、Zn、Sr、Ba、La、Ce),分别在 0、1、3、6、12、18 个月时进行测定,每次进行 4 次重复测定。计算 4 次不同时间的平均值、相对标准偏差及斜率。结果表明:平均值均在正常分析的误差和推荐值的不确定度范围内,并且各组分的斜率 $|\beta_1| < t_{(0.95,n-2)} \cdot s(\beta_1)$,故斜率不明显,组分无方向性变化和统计学上的明显差异,证明样品的长期稳定性符合要求。

2.2.3 烘样温度对 FeO 稳定性的影响

由于钛铁矿中亚铁含量较高,在使用本标准物质时,为避免亚铁氧化,进行了烘样温度对亚铁稳定性的影响实验。选取样品 TTK-3 和 TTK-4,在室温、40℃、60℃、80℃和 105℃烘 4 h 的条件下,测定其中 FeO 稳定性。表 3 结果表明:FeO 的测量值在不同烘样温度下没有变化,证明烘样温度对 FeO 的稳定性并无影响。

表 3 烘样温度对 FeO 稳定性的影响

Table 3 Effect of baking temperature on the stability of FeO

样品编号	w(FeO)/%				
	室温	40℃	60℃	80℃	105℃
TTK-3	30.05	30.14	30.07	30.03	30.18
TTK-4	25.09	25.21	25.18	25.16	25.18

3 定值分析

本次钛铁矿化学成分标准物质定值测试,采用多家实验室联合定值测试的方法,共邀请不同系统的 11 家实验室参与定值工作。在定值方法的选择上,采取经典分析方法与现代仪器分析方法相结合的方式^[10-15],力求每种成分采用两种以上不同原理的准确度高的可靠方法进行定值。46 个定值成分所采用的分析方法见表 4。

主量元素以经典分析方法为主,辅以 ICP-AES、火焰原子吸收光谱等方法,次量、痕量元素则采用 ICP-MS、ICP-AES、中子活化分析、石墨炉原子吸收光谱、原子荧光光谱等分析方法。

4 数据统计处理

以各实验室提供的各成分平均值数据为统计单元,首先进行科克伦(Cochran)检验,判断测量数据是否等精度,采用格拉布斯(Grubbs)和狄克逊(Dixon)两种方法剔除离群数据^[16]。共收集 11 家实验室 2395 组平均值数据,科克伦(Cochran)检验共计剔除 71 个数据组,占总数 2.96%,离群值剔除 20 组数据,占总数 0.83%。采用夏皮罗-威尔克检验法(Shapiro-Wilk)

表 4 钛铁矿定值分析方法

Table 4 Analytical methods of elements in ilmenite

定值元素	分析方法	定值元素	分析方法
SiO ₂	GR,VOL	Pb	ICP-MS,ICP-AES
Al ₂ O ₃	VOL,ICP-AES, COL,XRF,NAA	V	COL,VOL,ICP-AES, ICP-MS,NAA
Fe ₂ O ₃	VOL,ICP-AES,NAA	Sr	ICP-MS,ICP-AES,XRF
FeO	VOL,COL	Th	ICP-MS,NAA
K ₂ O	ICP-AES,NAA,AAS	U	ICP-MS,NAA
Na ₂ O	ICP-AES,NAA,AAS	Rb	ICP-MS
CaO	VOL,ICP-AES,AAS	Zn	ICP-MS,ICP-AES,AAS,NAA
MgO	VOL,ICP-AES,AAS	Zr	ICP-MS
P ₂ O ₅	COL,ICP-AES	Y	ICP-MS
MnO	ICP-AES,NAA,AAS,COL	La	ICP-MS,NAA
TiO ₂	COL,VOL,ICP-AES,XRF,NAA	Ce	ICP-MS,NAA
CO ₂	VOL	Pr	ICP-MS
S	VOL	Nd	ICP-MS,NAA
As	AFS,ICP-MS,NAA	Sm	ICP-MS,NAA
Ba	ICP-AES,ICP-MS	Eu	ICP-MS,NAA
Cd	ICP-MS,GAAS	Gd	ICP-MS
Co	ICP-MS,ICP-AES,AAS,NAA	Tb	ICP-MS,NAA
Cr	ICP-AES,COL,ICP-MS, AAS,NAA,XRF	Dy	ICP-MS
Cu	ICP-AES,ICP-MS,AAS	Ho	ICP-MS
Ga	ICP-MS,NAA	Er	ICP-MS
Li	ICP-MS	Tm	ICP-MS
Nb	ICP-MS,XRF,	Yb	ICP-MS,NAA
Ni	ICP-AES,ICP-MS,AAS,NAA	Lu	ICP-MS

注：GR—重量法；VOL—容量法；ICP-AES—电感耦合等离子体发射光谱法；COL—比色法；XRF—X 射线荧光光谱法；NAA—中子活化分析；AAS—火焰原子吸收光谱法；AFS—原子荧光光谱法；ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法；GAAS—石墨炉原子吸收光谱法。

进行正态性检验,结果表明,本次研制的 5 个钛铁矿标准物质正态检验值 *W* 均大于置信概率 95% 的列表值,定值测试数据均呈正态分布。

5 认定值与不确定度计算

5.1 认定值确定

本次研制的 5 个钛铁矿标准物质的元素和成分的数据成正态分布,按《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—1994)的要求,以算术平均值作为最佳估计值,计算得到认定值和不确定度。

5.2 不确定度计算

化学成分测量不确定度来源较多^[17-18],其不确定度评定较为困难。根据《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的要求,标准物质的不确定度由样品均匀性引起的不确定度 *u*_b、样品稳定性引起的不确定度 *u*_s和定值平均值的标准

不确定度 *u*_{char}三部分组成:

$$u_b = \sqrt{\frac{S_1^2 - S_2^2}{n}}$$

式中,*S*₁、*S*₂、*n* 分别为均匀度检验瓶间方差、瓶内方差和瓶内测定次数。

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

式中,*s*(*β*₁)为稳定性检斜率 *β*₁ 的标准偏差;*X* 给定的保存期限。

$$u_{char} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

式中,*s* 为测定平均值的标准偏差;*n* 为参加定值的实验室数。

标准物质的合成不确定度:

$$u_{cm} = \sqrt{u_b^2 + u_s^2 + u_{char}^2}$$

扩展不确定度为:*U* = *k* × *u*_{cm} (*k* = 2)。每种成分的认定值和不确定度计算见表 5。

6 标准物质的溯源性

在钛铁矿标准物质定值分析中,所使用的仪器设备和计量器具按国家计量部门有关规定,经过有资质的单位检定或校准,在多单位、多方法分析进行定值测试中,都使用了国家一级标准物质量值监控,随带成分相似的钒钛磁铁矿标准物质(GBW 07224、GBW 07226、GBW 07112、GBW 07105)与样品一同进行测试,以监控定值测试全过程的质量,及时发现未能预见的误差源,确保测试结果的可靠性,并掌握与监控标准物质量值之间的可比性。

已知标准物质 GBW 07224、GBW 07226、GBW 07112、GBW 07105 的实测值与标准值分别见表 6 和表 7。从实测值与标准值对比结果来看,GBW 07224、GBW 07226 全部元素和 GBW 07112、GBW 07105 主次量元素的实测平均值与标准值有相当好的一致性,虽然部分痕量元素特别是 GBW 07112 的 Pb、Rb、U、Er、Tm 等含量很低,其测量结果与标准值有些偏离,但也在不确定度范围之内,说明定值测试的过程可靠,测试值具有可溯源性。

7 结语

本次钛铁矿标准物质的研制过程符合《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—1994)和《标准物质定植的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的有关要求。研制的 5 个钛铁矿标准物质,其 TiO₂ 的含量范围为 2.97% ~ 19.76%,TFe 的含量范围为

表 5 钛铁矿标准物质认定值与不确定度

Table 5 Standard value and uncertainty of ilmenite standard materials

元素	<i>w</i> /%				
	TTK-1	TTK-2	TTK-3	TTK-4	TTK-5
Al ₂ O ₃	5.19±0.22	4.23±0.08	6.73±0.16	2.21±0.08	3.68±0.14
CaO	13.86±0.0.68	3.86±0.28	0.98±0.18	6.69±0.42	10.32±0.60
CO ₂	0.50±0.04	0.15±0.04	1.24±0.10	0.15±0.02	0.32±0.04
FeO	15.60±0.72	11.17±0.42	29.65±0.42	24.88±0.22	20.53±0.44
K ₂ O	0.23±0.02	0.021±0.002	0.030±0.002	0.17±0.02	0.21±0.02
MgO	8.79±0.60	19.40±1.14	3.05±0.14	2.88±0.12	5.78±0.28
MnO	0.32±0.01	0.28±0.01	0.24±0.01	0.62±0.02	0.53±0.01
Na ₂ O	0.54±0.02	0.12±0.02	0.063±0.006	0.39±0.02	0.49±0.02
P	0.22±0.02	0.089±0.002	0.043±0.004	0.25±0.02	0.26±0.02
S	0.25±0.02	0.012±0.002	0.28±0.02	0.053±0.002	0.15±0.02
SiO ₂	33.46±0.16	37.85±0.22	2.57±0.10	14.22±0.06	24.02±0.14
TFe	19.23±0.50	18.88±0.48	51.36±0.94	37.87±1.12	27.10±1.42
TiO ₂	8.96±0.16	2.95±0.22	12.91±0.42	19.83±0.88	16.13±0.46

元素	<i>w</i> /(μg·g ⁻¹)				
	TTK-1	TTK-2	TTK-3	TTK-4	TTK-5
As	0.61±0.08	2.16±0.12	1.90±0.14	0.52±0.06	0.54±0.04
Ba	71.0±3.2	15.0±1.0	38.5±2.2	58.1±2.4	63.3±3.2
Cd	0.072±0.006	0.33±0.02	0.050±0.011	0.063±0.006	0.075±0.006
Co	84.4±6.4	104±14	236±38	55.5±9.0	68.1±10.6
Cr	47.4±2.6	916±20	4199±132	82.1±6.0	58.2±3.4
Cu	70.1±3.0	212±10	170±8	40.5±2.4	49.6±3.6
Ga	30.3±0.8	17.9±1.0	55.4±1.8	31.8±1.2	29.0±1.0
Li	12.7±0.8	1.68±0.14	0.95±0.10	4.89±0.34	8.60±0.40
Nb	30.0±1.8	14.5±1.2	4.25±0.46	49.1±2.4	44.2±1.8
Ni	91.2±5.0	700±26	611±24	52.6±2.4	68.9±3.0
Pb	6.85±0.40	371±16	7.58±0.60	6.70±0.86	6.72±0.38
Rb	7.28±0.48	0.65±0.12	0.35±0.04	4.92±0.28	6.38±0.60
Sr	334±44	53.5±9.6	47.0±8.6	308±36	340±42
Th	2.06±0.18	2.50±0.14	0.10±0.02	2.30±0.16	2.27±0.16
U	0.61±0.08	0.67±0.08	0.029±0.006	0.63±0.06	0.64±0.06
V	681±62	303±30	3326±210	1326±74	902±70
Zn	267±9	392±6	493±8	162±8	212±9
Zr	274±14	147±8	16.8±1.8	240±6	266±6
Y	21.5±0.6	12.3±0.4	1.52±0.16	22.8±0.6	23.3±0.6
La	28.2±3.0	3.71±0.48	1.36±0.22	32.6±2.4	32.8±3.0
Ce	72.1±7.6	12.9±1.4	3.39±0.64	87.8±8.2	85.2±8.0
Pr	11.1±0.6	2.60±0.12	0.46±0.02	13.7±0.8	13.3±0.6
Nd	54.6±1.8	14.8±0.8	2.26±0.12	66.3±3.0	64.3±2.6
Sm	12.5±0.6	4.51±0.28	0.44±0.04	14.4±0.8	14.4±1.0
Eu	3.65±0.12	1.01±0.08	0.17±0.02	4.14±0.26	4.10±0.30
Gd	9.91±0.92	3.75±0.512	0.42±0.04	11.2±1.2	11.4±1.0
Tb	1.43±0.10	0.62±0.06	0.056±0.006	1.56±0.06	1.62±0.08
Dy	6.49±0.16	3.26±0.10	0.28±0.02	7.05±0.18	7.14±0.12
Ho	0.97±0.04	0.53±0.04	0.051±0.004	1.04±0.04	1.07±0.04
Er	2.18±0.10	1.22±0.06	0.14±0.02	2.28±0.12	2.32±0.08
Tm	0.24±0.02	0.16±0.02	0.022±0.004	0.26±0.02	0.28±0.04
Yb	1.28±0.10	0.85±0.08	0.12±0.02	1.32±0.10	1.37±0.10
Lu	0.16±0.02	0.11±0.02	0.019±0.004	0.16±0.02	0.17±0.02

表 6 已知钒钛磁铁矿标准物质 GBW 07224 和 GBW 07226 的比对结果

Table 6 Comparison of analytical results of known vanadium-titanium magnetite standard materials GBW 07224 and GBW 07226

元素	GBW 07224			GBW 07226		
	测定值 (%)	标准值 (%)	标准偏差 <i>s</i>	测定值 (%)	标准值 (%)	标准偏差 <i>s</i>
Al ₂ O ₃	8.24	8.26	0.03	5.13	5.11	0.02
CaO	6.37	6.38	0.1	1.52	1.48	0.09
MgO	6.29	6.26	0.08	3.41	3.49	0.09
MnO	0.29	0.29	0.004	0.33	0.34	0.004
P	0.01	0.01	0.0006	—	—	—
S	0.69	0.69	0.008	0.57	0.57	0.007
SiO ₂	20.27	20.33	0.13	5.56	5.55	0.04
TFe	32.97	32.97	0.11	50.69	50.81	0.15
TiO ₂	10.66	10.63	0.08	12.36	12.34	0.08

元素	GBW 07224			GBW 07226		
	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	标准偏差 <i>s</i>	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	标准偏差 <i>s</i>
Co	181	180	10	203	200	10
Cr	68	67	4	249	240	10
Cu	197	200	10	204	210	20
Ga	33.4	32	3	44	42	3
Ni	90.8	94	3	132	140	10
V	1759	1753	50	3133	3126	50

18.88% ~51.30%,具有梯度性,形成了一个完整的系列。

研制过程中,采用气流粉碎机超细粉碎,样品粒度均匀呈正态分布。样品的均匀性 *F* 检验值小于临界值,说明样品具有良好的均匀性,样品稳定性检验增加了短期稳定性检验,并采用拟合直线斜率趋势分析判断样品的稳定性,组分无方向性变化和统计学上的明显差异,证明样品的长期稳定性符合要求。

选择 11 家国内不同行业具有资质的实验室多方法进行联合定值,采取经典分析方法与现代仪器分析方法相结合的方式,选用两种以上不同原理的准确度高的可靠方法进行定值,定值数据客观、准确、可靠。定值组分 46 项,包括了主量、痕量和全部稀土元素,使本标准物质的应用范围更为广泛。研制的这批标准物质,不仅为钛铁矿资源的勘查、评价和开发提供了可靠的质量保证,同时也填补了我国钛铁矿标准物质的空白。

表 7 已知钒钛磁铁矿标准物质 GBW 07105 和 GBW 07112 的比对结果

Table 7 Comparison of analytical results of known vanadium-titanium magnetite standard materials GBW 07105 and GBW 07112

元素	GBW 07105			GBW 07112		
	测定值 (%)	标准值 (%)	标准偏差 <i>s</i>	测定值 (%)	标准值 (%)	标准偏差 <i>s</i>
Al ₂ O ₃	13.87	13.83	0.13	14.19	14.14	0.3
CaO	8.80	8.81	8.81	9.89	9.86	0.22
CO ₂	0.16	0.19	—	0.11	0.12	0.08
FeO	7.56	7.6	0.13	13.38	13.36	0.53
K ₂ O	2.34	2.32	0.06	0.15	0.15	0.02
MgO	7.76	7.77	0.17	5.29	5.25	0.13
MnO	0.17	0.17	0.06	0.19	0.19	0.014
Na ₂ O	3.37	3.38	0.05	2.16	2.11	0.05
P	0.42	0.41	0.012	0.01	0.01	0.004
TFe	9.36	9.37	0.19	17.30	17.31	0.63
TiO ₂	2.37	2.36	0.4	7.81	7.69	0.2

元素	GBW 07105			GBW 07112		
	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	标准偏差 <i>s</i>	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	标准偏差 <i>s</i>
As	0.68	0.7	—	0.21	0.21	0.19
Ba	532	526	26	82.6	86.2	9.2
Cd	0.066	0.067	0.016	0.095	0.09	0.04
Co	46.7	46.5	3.4	92.3	93	5.2
Cr	134	134	11	14.5	14.5	4.7
Cu	46.6	48.6	3	31.8	28.3	2
Ga	25.1	24.8	0.9	23.5	23.7	3.6
Li	10	9.5	0.9	1.69	1.94	0.45
Nb	71.9	68	8	9.24	9.3	4.3
Ni	130	140	7	71.8	69	10
Pb	6.44	7	—	3.31	5.16	—
Rb	38.2	37	4	3.44	4.7	0.25
Sr	1122	1100	35	622	612	61
Th	5.97	6	0.8	0.24	0.28	—
U	1.45	1.4	0.3	0.11	0.09	—
V	171	167	11	755	768	42
Zn	156	150	10	127	118	11
Zr	281	277	20	25.5	29	16
Y	21.1	22	4	4.97	4.9	1.3
La	54.7	56	5	1.72	1.71	0.35
Ce	105	105	8	4.38	4.2	1.1
Pr	13	13.2	1.3	0.8	0.84	0.25
Nd	54	54	4	4.22	4.1	0.79
Sm	10.4	10.2	0.5	1.32	1.22	0.11
Eu	3.33	3.2	0.2	0.79	0.74	0.07
Gd	8.54	8.5	0.6	1.34	1.31	0.58
Tb	1.21	1.2	0.2	0.22	0.2	0.07
Dy	5.73	5.6	0.3	1.24	1.11	0.32
Ho	0.9	0.88	0.04	0.22	0.2	0.02
Er	2.09	2	0.2	0.54	0.47	0.06
Tm	0.28	0.28	0.04	0.076	0.09	0.04
Yb	1.36	1.5	0.4	0.41	0.36	0.08
Lu	0.17	0.19	0.05	0.057	0.06	0.04

8 参考文献

[1] 吴贤,张健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展,2006,23(6): 8-12.

[2] 王立平,王镐,高颀,李献军,陈战乾,窦永庆. 我国钛资源分布和生产现状[J]. 稀有金属,2004,28(2): 265-267.

[3] 王毅民,王晓红,高玉淑,张学华,樊兴涛. 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.

[4] 国家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: 104.

[5] 李洪奎,于学峰,杨永波. 山东莒县棋山钛铁矿地质特征及成因探讨[J]. 地质学报, 2010,84(7): 1041-1048.

[6] 李洪奎,田秀林,王岳林,张玉波,梁太涛,刘继梅. 山东沂水县常庄钛铁矿地质特征及成因探讨[J]. 山东国土资源,2010,26(11): 1-7.

[7] 孙静,杜维河,王德忠,李健,徐国新,韩玉丑. 河北承德大庙黑山钒钛磁体矿床地质特征与成因探讨[J]. 地质学报, 2009,83(9): 1345-1364.

[8] JJG 1006—1994,一级标准物质技术规范[S].

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

[10] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 683-803.

[11] 王卿,赵伟,张会堂,周长祥,回寒星. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中铬磷钒[J]. 岩矿测试,2012,31(6): 971-974.

[12] 朱霞萍,尹继先,陈卫东,胡子文,梁庆勋,陈铁爻. 微波消解 ICP-OES 快速测定难溶钒钛磁铁矿中铁、钛、钒[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(8): 2277-2280.

[13] 王卿,回寒星,周长祥,姜云,吕学琴,刘耀华. ICP-AES 内标法测定钛铁矿中铜钴镍锰钒铬[J]. 山东国土资源,2012,28(5): 33-36.

[14] 袁家义,吕振生,姜云. X 射线荧光光谱熔融制样法测定钛铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试,2007,26(2): 158-162.

[15] 梁庆勋,朱霞萍,尹继先. 重铬酸钾滴定法测定钛铁时钒钛磁铁矿试样的微波消解研究[J]. 冶金分析, 2010,30(7): 44-47.

[16] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社,2003: 45-126.

[17] 柯瑞华. 化学成分测量不确定度的评定[J]. 冶金分析,2004,24(1): 63-68.

[18] 韩永志. 化学测量不确定度的估计和表示[R]. 北京: 国家标准物质研究中心,1999.

Certified Reference Materials Preparation of Ilmenite Chemical Composition

HONG Fei^{1,2}, LIU Yao-hua^{1,2}, LV Zhen-sheng^{1,2}, ZHAO Wei^{1,2}, WANG Qing^{1,2}, ZHANG Ying-ming^{1,2}*

- (1. Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Jinan 250013, China;
- 2. Key Laboratory of Geological Processes for Mineralization of Metal Minerals and Resource Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China)

Abstract: At present, there are no ilmenite chemical composition certified reference materials, the closest being of vanadium-titanium magnetite ore composition. Internationally, ilmenite standards consist mainly of ilmenite concentrate, which is unsuitable for effective quality control. Therefore, there is an urgent need to develop ilmenite chemical composition reference materials. Five certified chemical composition reference materials of ilmenite were prepared by first collecting samples from Ju County and Yishui Changzhuang ilmenite mines in Shandong Province, and Chengde Montenegro ilmenite mine in Hebei Province. The samples were ground to a particle size of less than 50 μm by using an advanced jet mill, and then loaded in a coulter-mixing machine for thorough mixing. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) were conducted for homogeneity and stability testing. For the homogeneity test, the variance test F value was less than the threshold, indicating a good homogeneity. After 18 months, six analysis results showed that no significant statistical changes were found in the elements and components. The results demonstrate that the samples have high uniformity and stability which meets the requirements for standard reference materials. Drying temperature (20 – 60 $^{\circ}\text{C}$) has no effect on the stability of FeO based on a ferrous experiment. According to JJF 1343—2012 and standard material specifications, 11 qualified laboratories were selected to give certified values and uncertainties of 46 elements, including major, trace and rare earth elements, by using the combination of classical methods and modern instrumental technologies. More than two kinds of methods with different principles were applied to yield accurate values. The content range of TiO_2 was 2.97% – 19.76%, and the content range of TFe was 18.88% – 51.30%, which covered many variations of ilmenite ores in China. These reference materials meet the requirements of ilmenite exploration, evaluation and development demand.

Key words: ilmenite; certified reference materials; uniformity; stability; certified values; uncertainty