

铜矿石二级标准物质的研制

梅连平,云天化

(云南磷化集团有限公司研发中心,云南 昆明 650113)

摘 要:介绍了铜矿石二级标准物质的研制方法,进行了均匀性检验和稳定性检验并对其定值,结果显示该二级标准物质均匀性和稳定性以及定值准确性均达到国家标准物质的性能指标,符合国家计量技术规范的要求.

关键词:铜矿石;二级标准物质;均匀性;稳定性;不确定度;定值

中图分类号:P618.41 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.027

0 引 言

铜矿石的综合利用离不开矿石的分析测试.为了保证测试数据的准确性,当前的重要手段之一就是利用标准物质的同步实验结果来分析.目前已有少量铜矿石一级标准物质,但还不能满足分析测试的需要.因此,研制多铜矿石二级标准物质就很有必要.这将进一步提高铜矿石的分析测试的准确性,满足日益增长的需要.

1 实验条件

1.1 主要仪器

美国热电公司(Thermo Electro Corporation)ICAP 等离子体全谱仪,型号 ICAP6300.

1.2 试剂及标准溶液

盐酸(GR)、硝酸(GR)、高氯酸(GR)、氢氟酸(GR)、氢氟酸(GR)、固体 Na_2O_2 、固体 NaOH 等,除非试剂另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯试剂和去离子水.

三氧化二铁(铝)标准溶液(10 g/mL)

氧化钙标准溶液(10 mg/mL)

氧化镁标准溶液(10 mg/mL)

铜标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

锌标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

钴标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

根据元素之间没有光谱干扰及化学反应的原则,将待测的各元素配成 5 个混合标准工作溶液,均为 $\varphi(\text{HCl})=10\%$ 溶液.混合标准工作溶液的分组及浓度如表 2 所示.

表 1 各元素的分析线

Table 1 The element analytical line

元素	分析线	元素	分析线
Al	237.3	Cu	324.754
Fe	271.441	Zn	213.856
Ca	445.589	Ag	328.068
Mg	277.669	Co	228.616
Si	2124.25	Ga	294.364
Mn	257.610	In	221.647
Ti	3361		

表 2 混合标准工作溶液

Table 2 Blended standard solution

标样编号	元素	质量分数/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 TiO_2	500.00
	Cu、Zn	10.00
2	Co、Ag	5.00
	Ga、In	5.00

2 样品的采集与制备

将于湖南省郴州市宜章县白沙墟乡桥头村后辈山铅锌矿铜矿区采集的一批多金属铜矿石作为候选物.对候选物按下列程序加工:破碎(研磨)→筛分(辅助过筛和检查过筛)→混匀→缩分,即所谓的四分法^[1].样品粒径小于 0.097 mm,经 105 °C 干燥 2 h,添加基体和稳定剂并辐照灭菌 1 h 后,冷却装入磨口大玻璃瓶中备用.

将经过加工后的矿样分装成 300 小袋,编号(10 001、10 002、10 003……10 300)并注明日期.

由于候选物的待定特性量有不易稳定趋向时,在加工过程中注意研究影响稳定性的因素,采取必要的措施改善其稳定性,如辐照灭菌、添加稳定剂等^[1].于 2009 年 1 月~2 月完成了对候选物的选择与加工,初步制成了所需铜矿二级标准物质.

3 均匀性与稳定性的检验及分析

3.1 均匀性检验

良好的均匀性是标准物质必须具备的基本条件,它是保证标准物质全部分析结果一致性的前提,若通过实验手段测量不出特定值在各个部位之间的差异,或测出的差异在允许的范围内,则认为标准样品是均匀的.本文采用了方差法检验^[2].

经过大量试验,于2009年6月对初步制备的铜矿二级标准物质进行了均匀性检验和稳定性检验,具体实验步骤如下:对300袋样品进行随机抽样,抽到的15个样品为:10 007、10 031、10 039、10 055、10 082、10 110、10 135、10 163、10 177、10 200、10 209、10 222、10 248、10 271、10 289,由于是已经加工包装好的样,所以不考虑取样方式,只需将以上15大袋样品分成15小袋.

称取样品0.2500g(最小取样量为0.1g~

0.5g,精确至0.0002g)于30mL聚四氟乙烯坩埚中(同时做2~3个空白以及2~4个国家一级标准物质作质量控制),用几滴水润湿,加入9mL盐酸,3mL硝酸,2mL高氯酸及5mL氢氟酸,浸泡5小时以上,再在高温电热板上加热至白烟冒尽.趁热加入1+1的盐酸5mL提取,提取液移入25mL比色管中,用蒸馏水稀释至刻度处,摇匀.

待提取液澄清后,按表1和表2设定ICP等离子体全谱仪的工作参数及选择分析线,进行标准曲线的绘制和待测溶液的测定,2月到4月的均匀性检验结果如表3所示.

由表3可知,瓶内与瓶间测定平均值及其标准偏差均无显著性差异,测量精密度在定值精度之内^[3].定值和稳定性试验所用样品均为随机抽取,测定组数多达200来组,测定次数多达1000余次,其结果均未见显著性差异,从而可以判定研制的标准是均匀的.

表3 均匀性检验结果

Table 3 The uniformity testing results

项目 编号	元素	瓶间		瓶内		实测 F 值	查表 F 值	结论
		偏差平方和 Q ₁		偏差平方和 Q ₂				
X203	Al ₂ O ₃	4.65	0.006	4.66	0.0158	2.03	2.32	均匀
X203	Fe ₂ O ₃	19.64	0.0126	19.65	0.0269	2.51	2.57	均匀
X203	CaO	22.10	0.0096	22.10	0.0077	6.28	5.56	均匀
X203	MgO	3.31	0.015	3.32	0.0129	6.23	6.37	均匀
X203	SiO ₂	19.51	0.0096	19.51	0.0081	6.35	6.45	均匀
X203	TiO ₂	0.18	0.006	0.17	0.0072	4.46	5.02	均匀
X203	MnO	0.29	0.0078	0.29	0.0207	2.02	2.30	均匀
X203	Cu	0.37	0.0042	0.36	0.0081	2.78	3.15	均匀
X203	Ag	0.0002	4.20E-07	0.0002	2.80E-07	8.04	9.34	均匀
X203	Zn	0.031	8.50E-07	0.031	9.40E-07	4.84	5.12	均匀
X203	Co	0.0045	4.80E-07	0.0047	8.50E-07	3.03	3.28	均匀
X203	Ga	0.0016	3.00E-07	0.0015	6.30E-07	2.55	2.76	均匀
X203	In	0.0001	1.62E-06	0.0001	9.10E-07	9.54	9.62	均匀

注:分析方法均为 ICAP6300

3.2 稳定性检验

标准物质的稳定性是被测特性量随时间变化的描述.按时间顺序进行的测量结果在测量方法的随机不确定度范围内波动,则该特性量值在试验的时间间隔内是稳定的.该试验间隔可作为标准物质的有效期.在标准物质发放期间,要不断积累稳定性数据,以延长标准物质使用有效期.国内外对一级标准物质的贮存稳定期要求在一年以上,国家二级标准物质有效期应半年以上,或能满

足实际测量的需要.

当标准物质有多个待定特性量值时,可选择那些易变的和具有代表性的进行稳定性实验.按照先密后疏的时间原则,选择了以下几种特性量值作稳定性曲线(见图1).

由表4和图1可知,在三个月的试验期内,标准物质样品浓度的测定值在其标准值及不确定度范围内,无明显的上升或下降趋势,从而可以判定该铜矿石二级标准物质在三个月内是稳定的.

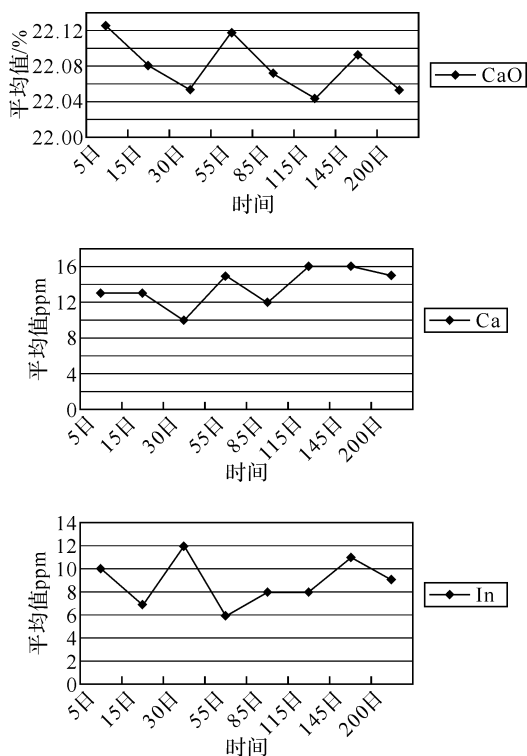


图 1 CaO、MnO、Ga、In 的稳定性曲线

Fig. 1 Chart-stability curve of CaO, MnO, Ga, In

表 4 稳定性检验结果

Table 4 The stability testing results

项目	计算结果		定值结果		结论	分析方法
样品名称 元素	\bar{x}	S_x	$X \pm U_b$			
X203 Al ₂ O ₃	4.662	0.11	4.66 ± 0.33		稳定	ICAP6300
X203 Fe ₂ O ₃	19.648	0.08	19.64 ± 0.28		稳定	ICAP6300
X203 CaO	22.080	0.15	22.10 ± 0.39		稳定	ICAP6300
X203 MgO	3.314	0.14	3.31 ± 0.37		稳定	ICAP6300
X203 SiO ₂	19.518	0.2	19.51 ± 0.44		稳定	ICAP6300
X203 TiO ₂	0.184	0.001	0.18 ± 0.03		稳定	ICAP6300
X203 MnO	0.294	0.001	0.29 ± 0.03		稳定	ICAP6300
X203 Cu	0.355	0.002	0.36 ± 0.04		稳定	ICAP6300
X203 Zn	0.031	0.000024	0.031 ± 0.005		稳定	ICAP6300
X203 Agppm	24	8	24 ± 3		稳定	ICAP6300
X203 Coppm	48	24	47 ± 5		稳定	ICAP6300
X203 Gappm	14	3.8	15 ± 2		稳定	ICAP6300
X203 Inppm	0.9	0.11	1 ± 0.3		稳定	ICAP6300

4 定值方法及数据处理

标准物质定值结果一般表示为：标准值 ± 总不确定度^[4]。所配制的标准物质的定值准确性、均匀性及稳定性均达到对照标准物质的性能指标。有关比较数据及所研制的多金属矿石标准物质的标准值及不确定度见表 5。

表 5 自制标准物质同国家标准物质的比对结果

Table 5 The result of Made Reference Materials compare with National Standard

参数	编号	标准值	$U_b/\%$	编号	标准值	$U''b/\%$
Al ₂ O ₃	W07233	1.73	±0.2	X203	4.66	±0.33
	W07163	11.2	±0.3			
Fe ₂ O ₃	W07233	55.58	±0.7	X203	19.64	±0.28
	W07163	8.4	±0.3			
CaO	W07233	9.61	±0.6	X203	22.1	±0.39
	W07163	4.7	±0.2			
MgO	W07233	3.91	±0.4	X203	3.31	±0.37
	W07163	1.39	±0.07			
SiO ₂	W07233	9.27	±0.3	X203	19.51	±0.44
	W07163	47.9	±0.3			
TiO ₂	W07233	0.079	±0.01	X203	0.18	±0.03
	W07163	1.1	±0.08			
MnO	W07233	0.6	±0.17	X203	0.29	±0.03
	W07163	0.39	±0.04			
Cu	W07233	1.15	±0.2	X203	0.36	±0.04
	W07163	1.05	±0.03			
Zn	W07233	0.059	±0.01	X203	0.031	±0.005
	W07163	4.26	±0.15			
Agppm	W07233	3.9	±0.8	X203	24	±3
	W07163	220	±10			
Coppm	W07233	76	±2	X203	47	±5
	W07163	76	±5			
Gappm	W07233	22.6	±1.4	X203	15	±2
	W07163	26	±3			
Inppm	W07233	1.4	±0.63	X203	1	±0.3
	W07163	10	±2			

5 结 语

我国地质标准物质的研制与应用工作虽然起步较晚,但发展极为迅速.现已形成种类比较齐全的地质标准物质体系,在国民经济各相关部门发挥着重大作用,并有力地促进了地质分析技术的发展.但是,随着科技和经济的快速发展,对标准物质的需求迅速增长,要求也越来越高.特别是加入 WTO 后,经济、贸易、科技迅速走向国际化.国际标准化组织(ISO)的一系列新指南对标准物质的要求越来越明确、具体和严格.从新的视角审视我国的地质标准物质研制工作是十分必要的。

参考文献:

[1] 杨铁金主编.分析样品预处理及分离技术[M].化学工业出版社.
 [2] 许佩珍,王裕昌.标准物质均匀性检验和定值计算的统计程序[M].北京.分析实验室,1992,11(12):64-68.
 [3] 冯惠华.16种有机标准物质的研制[J].北京:水利部水环境监测评价研究中心.
 [4] 高玉淑.中国地质标准物质的研制和应用[J].地球学报,2000,21(1):104-109.