许春雪, 王亚平, 张旭,等. 矽线石成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2017,36(4):396 – 404.
XU Chun-xue, WANG Ya-ping, ZHANG Xu, et al. Preparation of Certified Reference Materials of Sillimanite for Chemical Composition Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(4):396 – 404.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201608190123】

矽线石成分分析标准物质研制

许春雪[1], 王亚平[1*], 张旭[2], 董波[2], 孙德忠[1], 安子怡[1]
(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 黑龙江省地质矿产测试应用研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 随着矽线石应用领域的逐步拓展,英国、南非和日本等国家已研制了 4 种矽线石标准物质,而我国仅有一种矽线石国家二级标准物质,无论从组分的浓度梯度范围还是定值指标等方面,均难以满足我国研究需求。本文针对我国矽线石的分布情况,在黑龙江林口县和河南内乡县采集典型矽线石原矿 2 种,在黑龙江林口县采集矽线石精矿 1 种,按照国家一级标准物质研制标准和规范要求,研制了 3 种矽线石成分分析国家一级标准物质(批准编号为 GBW07843、GBW07844、GBW07845)。均匀性检验结果表明,除个别指标(Y – 1 的 TFe_2O_3、Cu 和 J – 1 的 MnO 等)外,3 种标准物质检测指标的 F 值均小于临界值 $F_{0.05(24,25)} = 1.96$,组内和组间无明显差异;Y – 1 的 TFe_2O_3、Cu 和 J – 1 的 MnO 等指标的组内和组间差异主要来源于分析方法误差,由此表明此批标准物质均匀性良好。在 14 个月考察期内,3 种标准物质计算得到的拟合直线斜率 b_1 均不显著,表明 3 种标准物质有较好的稳定性。经我国 10 家实验室使用多种分析方法对矿石中的主量元素、痕量元素和矽线石含量(硅铝,SAl_2O_3)等共计 39 种组分联合定值,各组分的相对扩展不确定度处于 0.60% ~ 29.9% 区间,3 种矽线石标准物质主量成分 Al_2O_3 的含量分别为 25.85%、28.16% 和 55.06%。该系列矽线石标准物质可满足地质、环境等研究领域相关样品分析质量监控工作的需求。

关键词: 矽线石; 成分分析; 物相分析; 标准物质; 标准值
中图分类号: TQ421.31 **文献标识码:** A

矽线石也称为硅线石,化学成分是硅酸铝(Al_2SiO_5),与蓝晶石、红柱石为同质多象变体,是一种呈褐色、浅绿色、浅蓝色或白色的链状硅酸盐矿物。矽线石是典型的高温变质矿物,用于指示地质体形成时的温度和压力,为变质和实验岩石学领域重要的研究对象[1];同时,由于矽线石具有在高温条件下体积稳定性好、膨胀率低、抗磨损、抗化学腐蚀、抗热冲击力强、耐机械强度高等优点,是高级的耐火材料,还可以作为硅铝合金和人造莫来石的原料,广泛应用于冶金、陶瓷和玻璃等工业领域[2-9]。

世界上的矽线石矿产分布较广,储量较大的国家有印度、苏联、南非、澳大利亚和美国。国外对矽线石等蓝晶石类矿物的开发十分重视,美国曾一度作为战略物质加以控制,印度也对品位高于 60% 的矽线石限制出口[9]。经地质调查,我国广泛分布矽线石矿床,已查明的矿床有福建莆田、内蒙古土贵乌拉、河北平山、河南叶县及黑龙江鸡西等[10]。近几十年来,随着人们对矽线石的认识深入,其应用领域逐步拓展,矽线石的需求量逐年增加。我国对矽线石的开发利用与国外发达国家相比起步较晚。

通过标准物质开展仪器校准、测量方法确认、分析质量控制等,实现测量量值溯源与传递,是保障分析数据的准确性、可比性和有效性的重要技术手段[11-12]。矽线石成分分析是矿产勘查、开发和

收稿日期: 2016 – 08 – 19; **修回日期:** 2017 – 02 – 07; **接受日期:** 2017 – 02 – 15
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20160095);国土资源公益性行业科研专项(200911044 – 02)
作者简介: 许春雪,副研究员,主要从事地球化学和地质分析标准化研究。E-mail: xuchunxue1980@163.com。
通讯作者: 王亚平,研究员,研究方向为地球化学和分析化学。E-mail: wypsm@yeah.net。

利用的重要技术基础,随着矽线石应用领域的逐步拓展,英国、南非、日本和我国相继开展了矽线石标准物质的研制工作,相关标准物质具体研制情况如表 1 所示,其中国外已有矽线石标准物质 4 种[13-17],我国仅有 1 种矽线石国家二级标准物质,无论从组分的浓度梯度范围还是定值指标等方面,均难以满足研究需求。

本文报道了本课题组研制的 3 种矽线石一级国家标准物质(批准编号为 GBW07843、GBW07844、GBW07845)。在我国矽线石典型矿区采集候选物,按照国家一级标准物质研制的相关标准和规范要求,所研制的矽线石成分分析标准物质的定值指标 36 项,参考值指标 3 项。由于自然界储备的矽线石原矿只有很少一部分被直接开采和利用,大部分都需要通过选矿提高矽线石中氧化铝的含量[18],为满足使用需求,该系列标准物质中对采集矿石样品中的矽线石物相进行了分析并定值,以硅铝(SAl_2O_3)表示。研制的 3 种矽线石成分分析标准物质可为矽线石矿产的勘查、开发和利用等工作中相关样品分析提供计量基础。

表 1　国内外矽线石标准物质的研制情况

Table 1　The development information of the sillimanite standard materials at home and abroad

序号	标准物质编号	定值(参考值)指标	研制国家	研制年份
1	BCS - CRM 309	Si、Al、Fe、Ti、Ca、Mg、Na、K、Mn、Li、O、Sr、Ba 等 13 项	英国	1974
2	JCRM R304	SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、ZrO_2、MnO、P_2O_5、CaO、MgO、Na_2O、K_2O 等 11 项	日本	2003
3	SARM 44	Ba、Ce、Co、Cr、Cu、Ga、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、S、Sr、Th、V、Y、Zn、Zr、Fe、SiO_2、Al_2O_3、CaO、K_2O、MnO、TiO_2、P_2O_5、FeO、MgO、Na_2O 等 29 项	南非	1989
4	CERAM 2CAS12	Al_2O_3、SiO_2、CaO、Fe_2O_3、K_2O、Li_2O、MgO、MnO、Na_2O、TiO_2、LOI 等 11 项	英国	-
5	GBW(E)070061	SiO_2、Al_2O_3、TFe_2O_3、CaO、MgO、TiO_2、Na_2O、K_2O、MnO、P_2O_5、F、FeO、Ba、Co、Cr、Cu、La、Nb、Ni、Pb、Rb、S、Sr、Th、V、Y、Zn、Zr、LOI 等 29 项	中国	-

1　候选物的制备和分析

1.1　候选物的采集

根据我国矽线石矿产的分布情况,考虑标准物质的代表性,本课题组选择在黑龙江林口县典型矽线石矿区采集原矿候选物 1 个(编号为 Y-1),在河南内乡县典型矽线石矿区采集原矿候选物 1 个(编号为 Y-2),在黑龙江林口县典型矽线石矿区采集精矿候选物 1 个(编号为 J-1)。每个候选物的采样量均大于 100 kg。

1.2　候选物的加工制备

目前地质分析标准物质的制备通常采用高铝瓷球磨粉碎技术[19-20]和气流粉碎技术[21-22],根据矿物物性特点,矽线石候选物的加工制备采用高铝瓷球磨粉碎技术。制备流程如下。

将采集的矽线石候选物放在干净的塑料布上摊开,自然风干两周左右,去除石块、贝壳及植物根茎等杂物。用颚式破碎机粉碎至 <2 mm,110℃烘干。将候选物放入高铝瓷球磨机内,加入少许球石轻度球磨 2 h 左右,取出候选物约 0.5 ~ 1.0 kg 进行矿物鉴定。余下候选物继续研细,直至候选物过 0.074 mm 筛的过筛率达到 99.90%。最后在出料口下料,全部候选物装入 25 L 塑料桶中。在出料口下料过程中,随机采集 30 份子样,每份约 30 g,留作均匀性检验和初值分析等之用。

制备好的候选物用聚乙烯塑料瓶包装,100 g/瓶,每种候选物制备 800 瓶以上,存放于避光阴凉干燥处,密封保存。

1.3　候选物的分析

矽线石样品分析方法:主要参考 GB/T 14506—2010《硅酸盐岩石化学分析方法》,而针对矿石样品中矽线石含量的测定[以硅铝(SAl_2O_3)来表示]目前国内外尚无可用标准,定值时采用目前实验室常用方法对硅铝指标进行分析。

矽线石分析主要原理:利用氢氟酸 + 盐酸 + 硝酸,将试样矿石中干扰矽线石测定的铁铝榴石、钾长石、云母(黑云母和白云母)去除,再将残渣用氢氧化钠熔融分解,热水提取,盐酸酸化。在弱酸性溶液中使铝与过量的 EDTA 络合,以二甲酚橙为指示剂,先用铅标准溶液滴定过量的 EDTA,再用氟盐取代与铝络合的 EDTA,最后用铅标准溶液滴定取代出的 EDTA。测得铝、钛、铁合量,从中减去钛量、铁量即得氧化铝含量。再利用大量实验的经验因数计算矿石试样中的矽线石含量。

矽线石分析实验方法:称取 0.2000 ± 0.0001 g

试样矿石于塑料坩埚中,加入 3 mL 盐酸和 3 mL 硝酸,摇匀,再加入 6 mL 氢氟酸,摇匀后室温放置 24 h,用致密滤纸过滤,以热的盐酸 - 硼酸洗液(10% 盐酸 100 mL 加入 4 g 硼酸),加热溶解,洗净塑料坩埚及残渣 7 ~ 8 次,再用热水将残渣洗至中性。将残渣及滤纸转移至银坩埚中灰化,在 600℃ 灰化30 min,取出冷却,在银坩埚中加入 3 ~ 5 g 氢氧化钠,并搅拌均匀。置于高温炉中从低温升至 700℃,熔融 30 min,取出稍冷,转移至 250 mL 烧杯中,加热水在电热板上浸提,冷却后加入 40 mL 盐酸,洗出坩埚,冲入 200 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。吸取上述溶液 50 mL 于 400 mL 烧杯中,加入 EDTA 溶液(0.05 mol/L)25 mL。加入酚酞指示剂 5 滴,用氢氧化钠溶液(4 mol/L)调至溶液变红,再用盐酸(10%)调至红色消失,并过量 2 滴,加入 20 mL 乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液(pH = 5.9),烧杯放置于电热板上煮沸 3 ~ 5 min,冷却后,先用硝酸铅标准溶液滴至玫瑰红为终点,加入 20 mL 氟化钠溶液,于电热板上煮沸 3 ~ 5 min,冷却后,用硝酸铅标准溶液滴至玫瑰红为终点。记录消耗体积(两次终点颜色应一致)。再分取 5 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,分别测定氧化铁、氧化钛量。

按式(1)计算溶液中 Al_2O_3 的质量分数 T(%):

$$T = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times V \times 50.98 \times 10^{-1}}{m \times V_2} - w(TiO_2) \times 0.6381 \quad (1)$$

式中:V_1—滴定时试样溶液所消耗硝酸铅标准溶液体积(mL);V_0—滴定时空白溶液所消耗硝酸铅标准溶液体积(mL);c—硝酸铅标准溶液浓度(mol/L);V—试样溶液总体积(mL);m—试样量(g);V_2—分取试样溶液体积(mL);$w(TiO_2)$—TiO_2 质量分数(%);50.98—Al_2O_3 摩尔质量;0.6381—TiO_2 换算成 Al_2O_3 的因数。

按式(2)计算矿线石中 Al_2O_3 的含量 K(%):

$$K = [T - 0.61 * w(Fe_2O_3)]/0.967 \quad (2)$$

式中:T—公式(1)中的 Al_2O_3 质量分数;$w(Fe_2O_3)$—Fe_2O_3 质量分数(%);0.61—冷浸铁铝榴石中铝铁比值;0.967—冷浸后矿线石的回收率。

按式(3)计算试样中矿线石的质量分数(%):

$$w(M) = K/62.9 \quad (3)$$

式中:K—公式(2)中的 Al_2O_3 含量(%);62.9—矿线石中氧化铝理论总质量分数。

矿线石是一种高级的耐火材料,为满足工业应用需求,课题组对编号为 J - 1 的矿线石精矿进行耐火度分析,分析方法参考 GB/T 7322—2007《耐火材料耐火度试验方法》,分析结果为耐火度 > 1800℃。

2　候选物均匀性和稳定性检验

2.1　均匀性检验

每个候选物从最小包装单元中随机抽取 25 瓶子样,每瓶称取双份进行均匀性检验。

检验指标:全铝(TAl_2O_3)、硅铝(SAl_2O_3)、Na_2O、MgO、SiO_2、P_2O_5、K_2O、CaO、TiO_2、MnO、全铁(TFe_2O_3)、FeO、LOI(烧失量)、Ba、Be、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd、U、Th 等 23 项。其中全铝(TAl_2O_3)代表矿石样品中 Al 的含量,以 Al_2O_3 的形式表示;硅铝(SAl_2O_3)代表矿石样品中矿线石的含量。

检验方法:全铝(TAl_2O_3)、硅铝(SAl_2O_3)采用容量法,取样量为 0.2 g;SiO_2 采用重量法,取样量为 0.5 g;FeO 采用容量法,取样量为 0.5 g;L.O.I 采用重量法,取样量为 1 g;其余元素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 - OES),取样量为 0.1 g。

结果判断:根据分析结果的相对标准偏差(RSD)和瓶间与瓶内方差检验的 F 值结果,进行候选物的均匀性判断,结果见表 2。可以看出,除个别指标(例如候选物 Y - 1 的 TFe_2O_3、Cu,候选物 J - 1 的 MnO 等)外,3 种标准物质的检验指标的 F 值均小于临界值 $F_{0.05(24,25)} = 1.96$,说明组内和组间分析结果无明显差异。候选物 Y - 1 的 TFe_2O_3、Cu 和候选物 J - 1 的 MnO 等指标的 F 值虽然大于临界值 $F_{0.05(24.25)}$,但相对标准偏差均较小,低于分析方法的允许限,说明这 4 个指标的分析方法精密度都较高,推测组内和组间分析结果的差异主要来源于分析方法的测量误差。

根据 JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》相关要求,进行了瓶间均匀性不确定度(u_{bb})评估。

当 $F > 1$ 时,瓶间均匀性不确定度评估计算公式为:

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

式中:u_{bb}—瓶间均匀性不确定度;s_1—组间方差;s_2—组内方差。

当 $F < 1$ 时,瓶间均匀性不确定度评估计算式为:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot 4\sqrt{\frac{2}{v_2}}$$

式中:v_2—组内自由度。

表 2　均匀性检验结果

Table 2　Analytical results of the homogeneity tests

样品编号	项目	组分含量(%)										
		TAl_2O_3	SAl_2O_3	Na_2O	MgO	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	TFe_2O_3	FeO
Y-1	平均值	25.6	13.7	0.45	0.95	56.2	0.092	2.45	0.26	1.26	0.0863	9.45	4.66
	RSD(%)	0.65	0.82	4.09	1.47	0.40	9.72	2.06	3.38	1.73	2.01	0.85	0.48
	F 实测值	1.15	0.99	0.78	0.52	0.96	1.48	1.10	1.67	0.68	1.28	3.05	0.84
	u_{bb}	0.0431	0.0424	0.0072	0.0060	0.0846	0.0039	0.0108	0.0044	0.0089	0.0006	0.0571	0.0087
Y-2	平均值	28.4	11.4	0.06	1.02	46.9	0.128	1.84	0.26	1.55	0.067	13.3	6.80
	RSD(%)	0.44	0.59	10.34	2.74	0.24	3.62	0.91	3.89	1.63	2.91	0.62	0.36
	F 实测值	0.17	1.02	1.05	0.60	0.70	0.16	0.89	0.57	0.81	0.33	0.19	1.06
	u_{bb}	0.0617	0.0067	0.0009	0.0117	0.0457	0.0023	0.0065	0.0042	0.0100	0.0009	0.0400	0.0040
J-1	平均值	54.9	46.7	0.06	0.125	40.8	0.123	0.36	0.12	0.15	0.011	1.26	0.18
	RSD(%)	0.17	0.39	6.91	3.50	0.29	3.93	3.52	5.66	4.56	8.49	1.94	6.09
	F 实测值	2.80	0.35	1.13	1.61	1.02	0.63	0.97	1.77	0.48	6.69	1.08	0.44
	u_{bb}	0.0639	0.0824	0.0010	0.0021	0.0122	0.0020	0.0048	0.0037	0.0030	0.0008	0.0047	0.0048

样品编号	项目	组分含量(μg/g)										
		LOI	Ba	Be	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cd	U	Th
Y-1	平均值	3.20	489	3.07	47.9	18.4	112	15.7	23.2	0.11	3.45	24.5
	RSD(%)	2.00	3.40	3.38	3.64	4.53	4.42	2.70	3.94	4.35	6.63	4.93
	F 实测值	1.28	1.07	0.85	2.87	1.04	0.79	1.55	0.47	0.65	0.47	1.56
	u_{bb}	0.0224	2.9939	0.0406	1.2169	0.1230	1.9670	0.1980	0.4000	0.0020	0.1000	0.5670
Y-2	平均值	6.01	224	1.73	32	16.5	92	10.9	11.2	0.035	4.76	26.7
	RSD(%)	1.33	3.80	3.75	3.91	3.93	5.48	3.30	5.09	5.38	3.83	5.75
	F 实测值	1.20	1.06	0.95	0.78	0.94	0.70	0.92	0.75	0.73	1.01	0.87
	u_{bb}	0.0239	1.4935	0.0246	0.4980	0.2475	2.0550	0.1376	0.2280	0.0010	0.0129	0.5970
J-1	平均值	1.45	78.6	2.97	12.2	3.34	38.88	3.68	5.41	0.039	2.61	18.7
	RSD(%)	2.35	4.20	3.20	4.09	5.00	2.27	3.86	6.48	8.08	5.15	2.51
	F 实测值	0.79	1.19	2.31	0.53	0.45	1.03	0.88	1.26	0.82	1.95	1.07
	u_{bb}	0.0135	0.9879	0.0601	0.2133	0.0734	0.1131	0.0551	0.1196	0.0012	0.0765	0.0842

注:LOI(烧失量)的单位为%。

均匀性检验结果表明,3 个矽线石候选物的均匀性良好,满足研究需求。计算各待测指标的不均匀性引入的不确定度分量,最终计入标准物质的总不确定度中。通过均匀性检验,表明 100 mg 取样量可满足多种成分分析的要求,因此本次研制的矽线石标准物质最小取样量推荐为 100 mg。

2.2　稳定性检验

3 个矽线石候选物在分装完成后,室温下避光保存。在 2011 年 3 月—2012 年 5 月进行了 4 次稳定性检验,每次进行双份重复测定。检验指标包括全铝(TAl_2O_3)、硅铝(SAl_2O_3)、Na_2O、MgO、SiO_2、P_2O_5、K_2O、CaO、TiO_2、MnO、全铁(TFe_2O_3)、FeO、LOI、Ba、Be、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd、U、Th 等 23 项。分析方法同均匀性检验。

检验结果采用 JJF 1343—2012 推荐的线性检验方法进行统计检验。由稳定性检验结果可知(表3),计算得到的拟合直线斜率b_1均不显著,即 $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,因而未观测到不稳定性。表明在 14 个月的考察期内,3 个矽线石候选物的特性量值均具有良好稳定性。

依据 JJF 1343—2012,由稳定性引起的不确定度按下列公式进行计算:

$$u_s = s(b_1) \cdot X$$

式中:u_s—由稳定性引入的不确定度;$s(b_1)$—b_1的标准偏差;X—给定的保存期限。

3　候选物定值

3.1　定值指标和分析方法

矽线石标准物质定值采用多家实验室联合定值方式开展,由 10 家通过国家计量认证或国家实验室认可的实验室共同进行定值实验,定值指标包括全铝(TAl_2O_3)、硅铝(SAl_2O_3)、SiO_2、Na_2O、K_2O、CaO、MgO、TFe_2O_3、FeO、L. O. I、MnO、P_2O_5、TiO_2、CO_2、C、S、Ba、Be、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、F、Ga、La、Li、Mo、Nb、

表 3　稳定性检验结果

Table 3　Analytical results of the stability tests

样品编号	项目	组分含量(%)											
		TAl_2O_3	SAl_2O_3	Na_2O	MgO	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	TFe_2O_3	FeO
Y-1	平均值	25.83	14.08	0.448	0.94	56.23	0.103	2.49	0.25	1.26	0.085	9.41	4.66
	b_1	0.0008	0.0039	0.00004	-0.00157	0.0051	0.000340	0.0009	-0.00145	-0.00093	-0.00026	0.00058	0.0021
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.0061	0.0611	0.00142	0.00741	0.0401	0.000678	0.0154	0.00295	0.003183	0.0011	0.02281	0.01062
	u_s	0.020	0.032	0.005	0.024	0.13	0.0022	0.050	0.0096	0.010	0.0036	0.074	0.035
Y-2	平均值	28.43	11.91	0.070	1.21	46.96	0.127	1.84	0.25	1.52	0.065	13.30	6.77
	b_1	0.0068	0.01007	-0.00013	-0.0022	-0.00060	-0.00001	-0.00023	-0.00178	-0.00378	-0.00033	-0.00332	-0.00153
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.0071	0.02499	0.00097	0.0135	0.01258	0.00191	0.00235	0.00377	0.00779	0.00098	0.01673	0.00427
	u_s	0.023	0.081	0.003	0.044	0.041	0.0062	0.0076	0.012	0.025	0.003	0.054	0.014
J-1	平均值	54.96	48.33	0.057	0.13	40.83	0.121	0.37	0.121	0.15	0.012	1.27	0.18
	b_1	-0.0103	-0.01868	-0.00030	0.00049	-0.00823	-0.00077	0.00121	0.00009	0.00077	0.00002	-0.00075	0.00066
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.0338	0.02243	0.00079	0.00151	0.03021	0.00167	0.00318	0.00253	0.00230	0.00007	0.00538	0.00382
	u_s	0.11	0.073	0.0026	0.0049	0.098	0.0054	0.010	0.0082	0.0075	0.0002	0.018	0.012

样品编号	项目	组分含量(μg/g)										
		LOI	Ba	Be	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cd	U	Th
Y-1	平均值	3.18	480	3.05	45.95	18.61	109	15.34	22.71	0.108	25.16	3.43
	b_1	0.0055	-0.607	-0.00169	0.01870	-0.03523	0.14161	0.0183	-0.01024	-0.0002	-0.01412	0.00335
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.02199	2.2715	0.03395	0.20763	0.41792	0.39956	0.1294	0.22949	0.002443	0.06156	0.01428
	u_s	0.072	7.40	0.111	0.68	1.36	1.30	0.42	0.75	0.008	0.20	0.046
Y-2	平均值	6.12	231	1.67	33.05	16.46	85.6	10.89	10.74	0.037	4.57	28.06
	b_1	0.00471	-0.8571	0.00490	0.07183	-0.07171	0.23142	0.00259	-0.03455	0.00006	-0.01295	-0.09094
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.01114	1.8597	0.00499	0.61560	0.14865	1.26567	0.10693	0.13887	0.00057	0.03160	0.4175
	u_s	0.036	6.05	0.016	2.00	0.48	4.12	0.35	0.45	0.0018	0.10	1.36
J-1	平均值	1.45	83.2	2.08	11.46	2.60	36.1	3.60	4.68	0.038	2.62	18.52
	b_1	0.00338	0.30359	0.0069	-0.02718	0.01265	-0.00720	-0.01439	0.00085	-0.00019	-0.00127	-0.0059
	$t_{0.05}\cdot s(b_1)$	0.00842	1.62143	0.0226	0.39033	0.04560	0.25997	0.02649	0.02171	0.00054	0.01501	0.04122
	u_s	0.027	5.28	0.074	1.27	0.15	0.85	0.086	0.071	0.0018	0.049	0.13

注：LOI(烧失量)的单位为%。

Ni、Pb、Rb、Sr、Th、U、V、Y、Zn、Zr 等 39 项。定值方法选用准确、可靠的分析方法，以经典化学分析方法和现代仪器分析方法相结合的方式，其中 TAl_2O_3、SiO_2、TFe_2O_3、P_2O_5、TiO_2 等主量成分的测定以经典化学法(如重量法、容量法)为主，结合碱熔或酸溶 ICP-OES 测定等方法；Na_2O、K_2O、CaO、MgO、MnO 等组分主要采用酸溶或碱熔 ICP-OES、原子吸收光谱等方法测定；Ba、Be、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Ga、La、Li、Mo、Nb、Bi、Pb、Rb、Sr、Th、U、V、Zn、Zr 等元素(或组分)主要采用混合酸溶解，ICP-MS或 ICP-OES 法进行测定。各定值指标采用的具体定值方法见表 4。

3.2　定值和不确定度评定

3.2.1　数据统计处理

将所有的定值原始数据进行汇总后，先对全面数据进行技术审核，剔除由于方法灵敏度或空白值异常造成的离群数据，对有明显系统偏倚或精确度差的数据组请实验室进行复查或予以剔除。采用科克伦(Cochran)准则对数据组进行等精度检验，对有显著性差异的数据组在进行技术审查后再决定取舍。以各实验室提供的平均值为统计单元，采用格拉布斯法(Grubbs)和狄克逊法(Dixon)进行离群值检验，对两种检验方法均予以剔除的数据进行剔除。经检验，3 个矽线石标准物质以平均值统计的有效数据组数为 980 个，经 Grubbs 和 Dixon 检验剔除离群的数据 17 个。

3.2.2　认定值的确定

采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)检验数据分布的正态性，在数据组符合正态或近似正态分布的情况下，数据组数不少于 6 组，用两种及两种以上不同方法相互核验，测量结果一致性较好；或者采用一种方法进行定值，有效数据组数不少于 8 组。这两种情况下，以算数平均值作为认定值，其余情况下定为参考值。

经检验，3 种矽线石标准物质除编号为 Y-2 的候选物中 Th 元素测定结果为非正态分布外，其余均

表 4　矽线石标准物质各定值指标的分析方法

Table 4　Analytical methods used for the elements determination in sillimanite reference materials

定值指标	定值方法	定值指标	定值方法
全铝(TAl_2O_3)	VOL,XRF,ICP – OES	Co	ICP – MS,ICP – OES
硅铝(SAl_2O_3)	VOL	Cr	ICP – MS,ICP – OES,COL
SiO_2	ICP – OES,XRF,GR	Cu	ICP – MS,ICP – OES
Na_2O	ICP – OES,XRF,AAS	F	ISE
K_2O	ICP – OES,XRF,AAS	Ga	ICP – MS
CaO	ICP – OES,XRF,AAS	La	ICP – MS,ICP – OES
MgO	ICP – OES,XRF,AAS	Li	ICP – MS,ICP – OES
TFe_2O_3	ICP – OES,XRF,COL,VOL	Mo	ICP – MS,POL
FeO	VOL	Nb	ICP – MS
LOI	GR	Ni	ICP – MS,ICP – OES
MnO	ICP – MS,ICP – OES	Pb	ICP – MS
P_2O_5	ICP – OES,XRF,COL	Rb	ICP – MS,AAS
TiO_2	ICP – OES,XRF,COL	Sr	ICP – MS,ICP – OES
CO_2	VOL	Th	ICP – MS
C	VOL,IR	U	ICP – MS
S	VOL,IR	V	ICP – MS,ICP – OES
Ba	ICP – MS,ICP – OES	Y	ICP – MS
Be	ICP – MS,ICP – OES	Zn	ICP – MS,ICP – OES
Cd	ICP – MS,AAS	Zr	ICP – MS
Ce	ICP – MS,ICP – OES		

注: VOL—容量法;XRF—X 射线荧光光谱法;ICP – OES—电感耦合等离子体发射光谱法;GR—重量法;AAS—原子吸收光谱法;COL—比色法;ICP – MS—电感耦合等离子体质谱法;IR—红外光谱法;ISE—离子选择电极法;POL—示波极谱法。

为正态分布或近似正态分布。因此,大部分定值指标以算数平均值作为标准物质的认定值,Y – 2 候选物的 Th 元素定为参考值。除此之外,3 种矽线石标准物质的 LOI、CO_2 和 Zr 这 3 个指标的有效数据组数较少,定为参考值(表 5 中以加括号表示)。

标准物质定值引入的不确定度计算公式为:

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

式中:u_{char}—定值引入的不确定度;s—标准偏差;n—有效数据组数。

3.2.3　不确定度的评定

标准物质定值结果的不确定度,由均匀性引入的不确定度(u_{bb})、稳定性引入的不确定度(u_s)和定值引入的不确定度(u_{char})三部分构成。

合成不确定度(u_{CRM})计算公式为:

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

最终不确定度以扩展不确定度(U_{CRM})表示,其计算公式为:

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

式中:k—包含因子,取 $k = 2$;u_{CRM}—合成不确定度。

3 种矽线石标准物质的认定值及扩展不确定度列于表 5。由于该系列矽线石标准物质的定值指标较多,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。根据均匀性和稳定性检验的结果可以看出,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。

3.3　溯源性的建立

为保证标准物质的溯源性,制作标准曲线的标准溶液均由基准试剂或标准物质经过逐级稀释得到,可溯源到 SI 单位。使用的仪器设备及其他计量器具等均按国家计量部门有关规定进行鉴定或校准,量值准确可靠,可溯源到国家标准。

本系列标准物质定值由多家通过国家计量认证,并多次参加标准物质定值工作的单位联合,并且各单位均采用相关的标准物质,如采用 GBW07103、GBW07107、GBW07178 等标准物质进行质量监控,以保证分析结果的准确、可靠。

表 5　矽线石标准物质认定值及扩展不确定度

Table 5　Certified values and expanded uncertainty of sillimanite reference materials

定值指标	数据单位	认定值与扩展不确定度		
		GBW07843 (Y-1)	GBW07844 (Y-2)	GBW07845 (J-1)
TAl_2O_3	%	25.85 ±0.19	28.16 ±0.22	55.06 0.34
SAl_2O_3	%	13.86 ±0.26	12.16 ±0.64	46.20 ±1.43
SiO_2	%	55.90 ±0.38	47.15 ±0.28	40.82 ±0.28
Na_2O	%	0.46 ±0.03	0.069 ±0.010	0.061 ±0.008
K_2O	%	2.45 ±0.11	1.73 ±0.04	0.35 ±0.03
CaO	%	0.27 ±0.03	0.29 ±0.04	0.14 ±0.03
MgO	%	0.94 ±0.06	1.02 ±0.10	0.13 ±0.02
TFe_2O_3	%	9.43 ±0.19	13.57 ±0.22	1.30 ±0.10
FeO	%	4.69 ±0.12	6.77 ±0.07	0.20 ±0.04
LOI	%	(3.01)	(5.81)	(1.34)
MnO	%	0.086 ±0.010	0.057 ±0.004	0.011 ±0.003
P_2O_5	%	0.097 ±0.011	0.11 ±0.01	0.096 ±0.018
TiO_2	%	1.23 ±0.04	1.56 ±0.04	0.15 ±0.02
CO_2	%	(0.14)	(0.23)	(0.20)
C	%	0.087 ±0.026	0.38 ±0.01	0.14 ±0.02
S	%	0.050 ±0.004	0.15 ±0.01	0.019 ±0.004
Ba	μg/g	485 ±19	222 ±17	78.8 ±11.1
Be	μg/g	3.5 ±0.4	2.1 ±0.3	3.0 ±0.4
Cd	μg/g	0.08 ±0.02	0.04 ±0.01	0.035 ±0.007
Ce	μg/g	161 ±6	176 ±4	112 ±19
Co	μg/g	15.9 ±1.2	11.2 ±0.9	3.7 ±0.3
Cr	μg/g	105 ±11	135 ±10	186 ±28
Cu	μg/g	48.2 ±3.0	31.3 ±4.4	12.0 ±2.7
F	μg/g	397 ±9	562 ±20	107 ±14
Ga	μg/g	28.4 ±3.8	30.8 ±4.8	51.0 ±9.1
La	μg/g	79.1 ±5.4	85.9 ±9.0	56.1 ±10.5
Li	μg/g	51.4 ±0.5	55.3 ±0.9	22.9 ±0.5
Mo	μg/g	2.1 ±0.2	1.60 ±0.11	0.85 ±0.08
Nb	μg/g	24.5 ±2.6	30.2 ±3.3	3.5 ±0.4
Ni	μg/g	23.5 ±1.9	10.7 ±1.1	5.1 ±0.5
Pb	μg/g	17.5 ±2.8	15.2 ±1.3	3.3 ±0.5
Rb	μg/g	102 ±7	81.8 ±8.8	14.5 ±0.8
Sr	μg/g	73.0 ±1.6	28.9 ±1.6	12.6 ±1.2
Th	μg/g	25.3 ±1.3	(24.8)	17.8 ±1.3
U	μg/g	3.4 ±0.5	4.4 ±0.4	2.6 ±0.3
V	μg/g	180 ±17	252 ±17	340 ±47
Y	μg/g	47.6 ±8.2	73 ±11	14.7 ±3.3
Zn	μg/g	118 ±7	90.3 ±9.9	41.7 ±4.1
Zr	μg/g	(259)	(286)	(639)

4　结论

在我国典型的矽线石分布区域采集矽线石候选物，通过 10 家实验室采用多种可靠的分析方法进行协作定值，研制的 3 种矽线石标准物质（批准编号为 GBW07843、GBW07844、GBW07845）已经获批为国家一级标准物质。该系列矽线石标准物质包含了原矿和精矿，定值和参考值指标共 39 项，不但涵盖了主量元素和痕量元素，还对矿石中的矽线石含量（硅铝，SAl_2O_3）指标进行了分析，使该系列标准物质的应用范围更为广泛，可满足不同使用者的需求。

该系列矽线石标准物质可供地质、环境等部门用于矽线石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，也可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，可为我国矽线石勘查、开发和利用等工作提供技术支撑。

5　参考文献

[1] 叶先贤，刘平，陈敬中. 矽线石研究及应用综述[J]. 地质科技情报，1998，17(1)：26－32.
Ye X X, Liu P, Chen J Z. Research and application of sillimanite: A review [J]. Geological Science and Technology Information, 1998, 17(1): 26－32.

[2] Lepezin G G, Kargopolov S A, Zhirakovskii V Y. Sillimanite group minerals: A new promising raw materials for the Russian aluminum industry[J]. Russian Geology and Geophysics, 2010, 15: 1247－1256.

[3] Goergen E T, Whitney D L, Zimmerman M E, et al. Deformation-induced polymorphic transformation: Experimental deformation of kyanite, andalusite, and sillimanite[J]. Tectonophysics, 2008, 454(1): 23－35.

[4] Gaft M, Strek W, Nagli L, et al. Laser-induced time-resolved luminescence of natural sillimanite Al_2SiO_5 and synthetic Al_2SiO_5 activated by chromium[J]. Journal of Luminescenece, 2012, 132: 2855－2862.

[5] 李珍，许东明，阳雅丽，等. 硅线石及其尾矿利用研究[J]. 中国陶瓷，2016，52(5)：1－5.
Li Z, Xu D M, Yang Y L, et al. Research on sillimanite and application of its tailings[J]. China Ceramics, 2016, 52(5): 1－5.

[6] 刘世坚，于立波，王立宇. 硅线石制品的研制与应用概况[J]. 黑龙江冶金，1999(1)：41－44.
Liu S J, Yu L B, Wang L Y. An overviews of development and utilization of sillimanite product [J]. Heilongjiang Metallurgy, 1999(1): 41－44.

[7] 姜云，杨秀红，张俊才，等. 用鸡西硅线石研制高铝硅线石——碳砖[J]. 黑龙江矿业学院学报，1999，9(2)：46－49.
Jiang Y, Yang X H, Zhang J C, et al. Developing rich-aluminium sillimanite-carbon bricks using Jixi-produced sillimanite[J]. Journal of Heilongjiang Mining Institute, 1999, 9(2): 46－49.

[8] 薛松柏，张成城，李春范. 一种质优价廉的焊接材料原料——硅线石[J]. 焊接，1999(1)：10－12.
Xue S B, Zhang C C, Li C F. Sillimanite—A new high

quality, low cost mineral for welding consumable production[J]. Welding,1999(1):10 – 12.

[9] 雷东升,许时. 硅线石矿物的应用和选矿现状[J]. 国外金属矿选矿,1995(4):12 – 15.
Lei D S, Xu S. Utilization and dressing existing conditions of sillimanite minerals[J]. Abroad Metallic Ore Dressing,1995(4):12 – 15.

[10] 张巍. 硅线石的综合利用进展[J]. 矿业工程研究,2015,30(2):55 – 69.
Zhang W. Progress on utilization of sillimanite[J]. Mineral Engineering Research,2015,30(2): 55 – 69.

[11] Weis U, Schwager B, Nohl U, et al. Geostandards and geoannlytical research bibliographic review 2015[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2016,40(4): 599 – 601.

[12] 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.

[13] The international database for certified reference materials [DB/OL]. http://www. comar. bam. de/en/.

[14] Edward J K. The preparation and certification of fourteen south african silicate rocks for use as reference materials [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 1993, 17 (17):137 – 158.

[15] Francoise C, Christian P. Major, minor and rare-earth element determinations in 25 rock standards by ICP-atomic emission spectrometry[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,1994,18(1):123 – 138.

[16] Pranab K, Tarafder, Raghbendra T. An optimised 1,10-phenanthroline method for the determination of ferrous and ferric oxides in silicate rocks, soils and minerals[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2013,37(6): 155 – 168.

[17] Suarez-Fermandez G P, Vega J M G, Fuertes A B, et al. Analysis of major, minor and trace elements in coal by radioisotope X-ray fluorescence spectrometry[J]. Fuel, 2001,80(2):255 – 261.

[18] 赵平,刘新海. 高铁硅线石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿,2008,31(3):22 – 24.
Zhao P, Liu X H. Experimental study on beneficiation of high iron-bearing sillimanite[J]. Non-Metallic Mines, 2008,31(3):22 – 24.

[19] 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.

[20] 田芹,吴淑琪,佟玲,等. 中国典型类型土壤中有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试,2015,34(2):238 – 244.
Tian Q, Wu S Q, Tong L, et al. Preparation of certified reference materials of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Chinese typical soils[J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(2):238 – 244.

[21] 刘璞,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.

[22] 洪飞,刘耀华,吕振生,等. 钛铁矿化学成分标准物质研制[J]. 岩矿测试,2014,33(1):67 – 73.
Hong F, Liu Y H, Lü Z S, et al. Certified reference materials preparation of ilmenite chemical composition [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(1):67 – 73.

Preparation of Certified Reference Materials of Sillimanite for Chemical Composition Analysis

XU Chun-xue[1], *WANG Ya-ping*[1*], *ZHANG Xu*[2], *DONG Bo*[2], *SUN De-zhong*[1], *AN Zi-yi*[1]
(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Institute of Geology and Mineral Resources Testing & Application of Heilongjiang Province, Harbin 150036, China)

Highlights

- Three new sillimanite standard materials (CRMs) were reported and have been approved as the national standard materials.
- Certified values and uncertainties of 39 components, including major elements and trace elements were given in the three sillimanite CRMs. The measurable components can meet the needs of different users.
- The sillimanite CRMs tried to establish traceability of sillimanite analysis in ores.

Abstract: With an increasing utilization of sillimanite, some reference materials of sillimanite for chemical composition have been developed in countries such as the UK, South Africa and Japan. In China, there is only one national secondary standard material for chemical compositon of sillimanite. It is difficult to meet the research needs of the country in terms of the concentration gradient range and the value index. For this study, two sillimanite ores were collected from Linkou county in Heilongjiang and Leijiang county in Henan, and one sillimanite concentrate was collected from Linkou county in Heilongjiang. According to national primary reference materials specifications, 3 sillimanite CRMs have been developed and approved as national standard reference materials (GBW07843, GBW07844, GBW07845). For the homogeneity test, the calculated F values in 3 sillimanite CRMs obtained by analysis of variance (ANOVA) were less than the critical F values at the 95% confidence level, with the exception of TFe_2O_3 and Cu in Y-1, and MnO in J-1, indicating no obvious differences between units and within units. The differences of TFe_2O_3 and Cu in Y-1 and MnO in J-1 between units and within units resulted from the error in the analytical methods. The results showed that 3 sillimanite CRMs had good homogeneity. The calculated test statistic b_1 of 3 sillimanite CRMs during the 14-month observation period was statistically insignificant, indicating that 3 sillimanite CRMs were stable. 10 qualified laboratories were selected to give certified values and uncertainties of 39 components, including major elements, trace elements and sillimanite phases in ores. The relative expanded uncertainties of 39 components range from 0.60% to 29.9%. The content of Al_2O_3 in sillimanite reference materials is 25.85%, 28.16%, 55.06% for GBW07843, GBW07844, and GBW07845, respectively. 3 sillimanite CRMs meet the monitoring requirements of chemical composition analysis for sillimanite samples in geology and environment fields.

Key words: sillimanite; chemical composition analysis; phase analysis; reference material; certified value