

热液铀矿(火山岩型)成分分析标准物质的研制

袁 建, 李振涛*, 郭冬发

核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要: 研制了 10 种热液铀矿(火山岩型)成分标准物质, 对每种热液铀矿(火山岩型)标准物质中的 U、Th、Mo、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Na₂O、CaO、FeO、Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅、CO₂、F、S 等成分进行了定值, 其中 U 的质量分数为 7.33~2 583 μg/g。根据国家一级标准物质研制规范(JJG 1006-1994)和 ISO 导则 35 的要求, 对 10 种热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物进行均匀性和稳定性检验, 其结果符合要求; 对每种热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物采用 9 个实验室合作定值的方法进行定值, 得到定值结果和相应的不确定度。

关键词: 热液铀矿(火山岩型); 标准物质; 铀; 钍

中图分类号: TL271; O653 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)04-0234-09

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018001

Preparation of Certified Reference Materials for Hydrothermal Uranium Ore-Field Component Analysis

YUAN Jian, LI Zhen-tao*, GUO Dong-fa

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: 10 hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) component reference materials were developed. Contents(reference values) of each hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) reference materials were certified including U, Th, Mo, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Na₂O, CaO, FeO, Fe₂O₃, TiO₂, P₂O₅, CO₂, F, S. The U concentration is from 7.33 μg/g to 2 583 μg/g. According to the technical norm of primary reference material(JJG 1006-1994) and the requirements of ISO guide 35, the homogeneity and stability tests for the 10 hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) reference materials were done. The results conform to the requirements. The content values of each hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) reference materials by using nine laboratory for cooperation were certified, and the certified values and uncertainty were got. The development of hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) reference materials contains uranium contents from low to high value, and also there are prospecting marks of associated elements values. It can meet the hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) in the research field of

收稿日期:2018-01-03;修订日期:2018-04-18

基金项目:国防科技工业局技术基础项目(No. JSJC2013201C036)

作者简介:袁 建(1984—),男,河北唐山人,工程师,从事地质样品分析测试和标准物质研究,E-mail: chinaanalysis@yeah.net

* 通信联系人:李振涛(1962—),男,陕西延安人,研究员,从事标准物质研制及样品加工研究,E-mail: ztli9818@163.com

网络出版时间:2018-06-07;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180607.0956.004.html

the geological prospecting demand, and effectively guarantee the metrological traceability of measurement results and quality of the accurate. At the same time it fills the domestic hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type) component reference materials.

Key words: hydrothermal uranium ore-field(volcanic rock type); reference material; U; Th

铀矿资源是国防和核电的重要核原料,国家对此有巨大的需求,我国四大铀矿类型占比分别为热液型 62.6%(火山岩型 27.5%、花岗岩型 35.1%);岩浆岩型 3.2%;沉积成岩型 1.1%;沉积后改造型 33.1%^[1]。其中,热液型铀矿占据国家铀矿资源的半壁江山,中国目前最大的铀矿田江西相山铀矿,被誉为祖国的“铀都”,在世界享有盛名,为我国铀矿地质事业和核工业发展奠定了坚实的基础。该矿田铀矿属于热液型铀矿(火山岩型),是我国目前研究程度最高、硬岩型铀成矿条件最好、铀资源潜力最大的成矿带。最新研究表明,相山矿田深部及外围具有巨大资源潜力。

目前,相山铀矿田已经先后探明了 24 个铀矿床及一大批矿点和矿化异常点。据统计,已开发完毕矿床有 5 个,暂时停止开发矿床 1 个,正在开发的有 7 个,其余未被开发利用。随着勘探开发力度的不断加大,近几年勘探的深度已经超过 1 000 m,采集的岩心及矿石样品不断增多,这样就涉及对大量的热液铀矿(火山岩型)地质样品中基体成分、铀及其伴生元素、微量元素的测定。为

了保证测量数据的计量溯源性和分析测试质量,需要测试热液铀矿(火山岩型:酸性交代水云母化、碱性交代钠长石化)矿石(主要矿物包括水云母、绿泥石、萤石、钠长石、磷灰石、方解石、赤铁矿、钼矿物、沥青铀矿、钍铀石、钽铀矿等)中 U、Th、Mo、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Na₂O、CaO、FeO、Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅、CO₂、F、S 等成分^[2-3],以表征不同交代蚀变铀矿化系列元素含量变化及相关性特征的计量校准的专用标准物质,提高样品的测量准确性,从而为我国乃至世界热液铀矿(火山岩型)研究提供铀矿成分标尺。

国外已经研制的铀矿标准物质有 10 多种(表 1)。我国于 20 世纪 70、80 年代开始研制硬岩铀矿标准物质,目前国内已研制成功的铀矿标准物质有 36 种,已列为国家标准物质^[4]。这些铀矿标准物质在铀矿地质勘查、开采等科研生产中发挥了重要作用。

由于国外标准物质昂贵,研制时间较早,现存量少,也很难购买到,如 BL-2、BL-4 两种标准物质已耗尽,采用 BL-2a、BL-4a 替代,同时铀矿类型和我国有差异,不能完全满足我国铀矿勘查研

表 1 国外已研制成功的铀矿标准物质

Table 1 Reference materials of uranium ores overseas

标准物质名称	标准物质编号	U 含量	研制年份	研制国家
γ 能谱测量用硅土稀释铀矿石标准物质	IAEA-RGU-1	400 mg/kg	1987	澳大利亚
铀矿石中铀含量标准物质	EC-NRM-113	3 211 mg/kg	1994	比利时
铀矿石中铀含量标准物质	EC-NRM-114	1 636 mg/kg	1994	
红褐色糜棱岩化奥长石和粉末状赤铁矿沥青铀矿标准物质	BL-2	0.426%	1979	加拿大
	BL-2a		1982	
红褐色糜棱岩化钙钠长石中沥青铀矿成分分析标准物质	BL-4	0.124 8%	1979	
	BL-4a		1982	
铀矿石中 ²²⁶ Ra 和 ²¹⁰ Pb 活度标准物质	BL-5	7.09%	1979	
硅化白云石中铀矿石成分标准物质	RL-1	0.201%	1985	
铀矿石成分分析标准物质	CUP-1	0.128%	1986	
铀矿石成分分析标准物质	CUP-2	75.42%	1986	
铀矿尾矿样品成分分析标准物质	UTS-1	49 mg/kg	1982	
铀矿尾矿样品成分分析标准物质	UTS-2	56 mg/kg	1982	
铀矿尾矿样品成分分析标准物质	UTS-3	513 mg/kg	1982	
铀矿尾矿样品成分分析标准物质	UTS-4	1 010 mg/kg	1982	
铀钍矿石中 ²²⁶ Ra 和 ²¹⁰ Pb 活度分析标准物质	DL-1a	0.011 6%	1980	
铀钍矿石中 ²²⁶ Ra 和 ²¹⁰ Pb 活度分析标准物质	DH-1a	0.262 9%	1994	

究。在近年铀矿分析任务逐年增加和以现代仪器分析为主的新标准方法的实施情况下,已有的不同基体铀矿标准物质的种类已经不能满足分析测试的要求。随着热液铀矿(火山岩型)地矿研究的进一步发展,需要测定热液铀矿(火山岩型)的酸性交代水云母化、碱性交代钠长石化两类样品参数,现有的铀矿标准参考物质与热液铀矿(火山岩型)基体成分匹配性不够理想,满足不了深部铀成矿条件、铀(多金属)元素活化-迁移-沉积-富集规律和攻深找盲等研究的新要求,因此,研制出热液铀矿(火山岩型)成分标准物质是铀矿地质和检测领域的迫切需求。

本工作拟研制 10 种热液铀矿(火山岩型)两个蚀变矿化系列(酸性水云母化、碱性钠长石化)成分标准物质,使其既有铀的定值数据,又提供找矿标志的伴生元素定值数据,以满足我国热液铀矿(火山岩型)地质勘查研究领域的的需求,有效地保证这些测量数据的计量溯源量值传递可信度和分析测试质量的准确可靠,同时填补国内热液铀矿(火山岩型)成分标准物质的空白。

1 候选物的采集和制备

1.1 候选物的采集

由于候选物即热液铀矿(火山岩型)标准物质酸性交代水云母化、碱性交代钠长石化两类铀矿床矿化呈细脉状,品位也参差不齐,因此要采集到不同蚀变矿化、不同铀含量范围的候选物样品非常困难,能否采集到合适的候选物样品是本研究技术难点之一。

通过资料查阅、野外踏探、小样测试等工作,候选物样品采集地点选定相山铀矿田邹家山矿床区作为酸性交代水云母化热液铀矿(火山岩型)候选物样品采集点;选择相山铀矿田际矿床区作为碱性交代钠长石化热液铀矿(火山岩型)候选物样品采集点。采集 2 800 块热液铀矿(火山岩型)两类(酸性水云母化、碱性钠长石化)样品,共采集候选物样品 10 个,每个采集 150 kg,共计 1 500 kg。

1.2 候选物的制备

(1) 将标准物质候选物去杂,置于烘箱干燥,使用 HD-2000 γ 辐射仪(北京核地科技发展有限公司)测试每块样品铀的含量并标注其上,按照铀含量,将 2 800 块采集的候选物样品进行分类,热液铀矿(火山岩型)标准物质两个蚀变矿化系列(5 个酸性水云母化、5 个碱性钠长石化)被分成

2 组,每组 U 含量从低到高;

(2) 将分组完的候选样品采用 Pulverisette 1 颚式破碎机(德国 FRITSCH 公司)和 Pulverisette 9 振动研磨机(德国 FRITSCH 公司)进行初步粉碎;

(3) 将粗碎的样品置于专用特制球磨机(自制)中进行中量级磨细,每次研磨量 20 kg,研磨时间为 50 h;每个标准物质研磨量 100 kg,根据筛分法取小样以备均匀性检验,研磨后的样品要进行粒度检验,粒度检验选用 AS200 数字型筛分仪(德国 Retsch 公司)进行粒度分析,经检验所制备样品通过 0.074 mm 筛的过筛率达到 99%,符合要求。

2 均匀性检验

标准物质的均匀性是衡量标准物质性质的一个重要指标,也是标准物质传递准确量值的物质基础。中华人民共和国国家计量技术规范一级标准物质(JJF 1006-1994)^[5]中对于均匀性检验抽取单元数规定,抽取单元数目对样品总体要有足够的代表性,随机抽取 15~25 单元进行均匀性检验。

10 种热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物的均匀性检验,严格执行国家一级标准物质技术规范的有关要求。从每个标准物质候选物样品中随机抽取 18 个子样,每个取双份,采用精密度较高的测量方法对候选物进行分析测定。标准物质候选物样品均匀性检验的化学成分包括:U、Th、Mo、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Na₂O、CaO、FeO、Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅、CO₂、F、S。样品的均匀性检验采用的分析方法列入表 2。

表 2 均匀性检验的测试方法

元素	均匀性检验测试方法
U、Th、Mo、Pb、Cu、Zn、Co、Ni、Cr	电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) (Element 2-HR-ICP-MS, 美国 PE 公司)
Na ₂ O、CaO、Fe ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、P ₂ O ₅	X 射线荧光光谱法(XRF) (AxiosmAX XRF 光谱仪, 荷兰帕纳科公司)
FeO	重铬酸钾滴定法
S、CO ₂	碳硫分析仪(型号 C/S 580A, 德国艾尔特公司)
F	选择性电极

对于测定结果的判断采用单因素方差分析(F 检验法)^[6],若 F 小于自由度为(V_1, V_2)及给定显著性水平 α (通常 $\alpha=0.05$)的临界值 $F_{\alpha}(V_1, V_2)$,即 $F < F_{0.05 \text{ 临界值}}$,则表明样品内和样品间无显著性差异,表明样品均匀。

热液铀矿(火山岩型)10个标准物质候选物

(编号为: SX-1、SX-2、SX-3、SX-4、SX-5、JX-1、JX-2、JX-3、JX-4、JX-5)均匀性检验结果列入表3。由表3可以看出,18种成分单因素方差分析的 F 实测值均小于 F 临界值($F_{0.05(17,18)}=2.23$),可见这10个热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物样品具有良好的均匀性。

表3 10个热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物均匀性检验结果

Table 3 Homogeneity tests of reference materials

元素	SX-1					SX-2				
	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$
U	12.4	11.4	13.6	1.18	2.23	69.6	66.7	72.6	0.82	2.23
Th	22.8	21.1	24.6	1.61	2.23	30.4	27.8	33.1	1.85	2.23
Mo	1.47	1.15	1.79	0.89	2.23	5.49	4.94	6.00	1.42	2.23
Cu	8.05	7.42	8.59	1.06	2.23	8.31	7.68	9.11	1.37	2.23
Pb	23.9	22.3	25.1	1.28	2.23	26.3	23.3	28.2	1.19	2.23
Zn	49.3	46.3	52.2	1.43	2.23	49.2	46.4	52.1	1.65	2.23
Co	5.58	4.91	6.14	0.58	2.23	5.41	4.92	5.85	1.49	2.23
Ni	2.97	2.56	3.34	1.83	2.23	2.64	2.34	3.06	1.84	2.23
Cr	12.1	11.0	13.2	0.76	2.23	9.50	8.74	10.8	0.82	2.23
Na ₂ O	3.38	3.25	3.47	2.22	2.23	3.39	3.32	3.47	1.09	2.23
CaO	0.876	0.858	0.921	1.47	2.23	0.967	0.932	1.04	0.69	2.23
FeO	1.00	0.95	1.05	0.87	2.23	0.99	0.94	1.05	1.05	2.23
Fe ₂ O ₃	3.96	3.85	4.02	2.09	2.23	4.00	4.06	3.96	1.71	2.23
TiO ₂	0.423	0.415	0.431	1.57	2.23	0.426	0.421	0.436	0.90	2.23
P ₂ O ₅	0.152	0.145	0.158	1.90	2.23	0.171	0.165	0.180	1.56	2.23
CO ₂	0.11	0.10	0.12	0.85	2.23	0.10	0.08	0.11	1.04	2.23
F	0.055	0.053	0.058	1.13	2.23	0.079	0.068	0.087	1.99	2.23
S	0.010	0.008 4	0.011 7	2.15	2.23	0.042	0.040	0.043	2.22	2.23

元素	SX-3					SX-4				
	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$
U	375	357	394	1.68	2.23	1 160	1 092	1 247	1.92	2.23
Th	67.4	64.4	71.1	1.56	2.23	123	114	134	1.93	2.23
Mo	13.9	12.5	15.2	1.67	2.23	44.0	41.9	46.5	0.64	2.23
Cu	3.81	3.39	4.22	1.96	2.23	4.38	3.98	4.80	1.44	2.23
Pb	42.6	39.4	46.1	1.42	2.23	79.8	73.3	84.8	1.25	2.23
Zn	71.6	67.4	76.8	0.87	2.23	105	95.8	115	1.75	2.23
Co	6.55	6.03	7.04	1.00	2.23	7.63	7.21	8.21	1.86	2.23
Ni	3.39	2.94	3.91	0.71	2.23	4.30	3.97	4.74	1.26	2.23
Cr	9.71	8.80	11.0	1.91	2.23	10.9	10.0	12.3	1.83	2.23
Na ₂ O	1.96	1.93	1.99	1.01	2.23	2.96	2.90	3.01	2.09	2.23
CaO	4.06	4.02	4.09	1.59	2.23	6.32	6.25	6.39	1.58	2.23
FeO	1.54	1.51	1.56	1.19	2.23	0.96	0.94	0.98	1.21	2.23
Fe ₂ O ₃	4.34	4.29	4.37	1.34	2.23	4.74	4.68	4.78	1.19	2.23
TiO ₂	0.494	0.487	0.500	1.34	2.23	0.563	0.557	0.569	2.07	2.23
P ₂ O ₅	0.761	0.750	0.769	1.62	2.23	0.910	0.901	0.916	1.75	2.23
CO ₂	0.91	0.90	0.94	1.19	2.23	0.255	0.237	0.281	1.09	2.23
F	1.30	1.28	1.33	1.35	2.23	3.15	3.04	3.24	1.55	2.23
S	1.24	1.21	1.26	1.74	2.23	2.50	2.45	2.56	2.15	2.23

续表 3

元素	SX-5					JX-1				
	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$
U	2 757	2 583	2 901	2.08	2.23	7.29	7.02	7.64	1.73	2.23
Th	379	349	403	1.26	2.23	22.9	22.0	23.7	2.13	2.23
Mo	174	164	184	0.82	2.23	1.19	1.11	1.35	1.52	2.23
Cu	4.13	3.87	4.41	1.28	2.23	8.56	8.23	9.13	1.88	2.23
Pb	110	99.8	119	0.99	2.23	22.7	22.1	23.5	1.44	2.23
Zn	84.3	78.8	90.4	0.71	2.23	49.8	48.1	51.0	1.60	2.23
Co	6.22	5.79	6.69	1.92	2.23	5.50	5.11	5.84	2.14	2.23
Ni	4.57	4.02	5.10	1.63	2.23	2.75	2.43	3.14	1.99	2.23
Cr	9.67	9.14	10.3	1.45	2.23	11.0	10.4	11.6	1.40	2.23
Na ₂ O	0.856	0.849	0.864	1.94	2.23	3.19	3.15	3.22	1.71	2.23
CaO	8.65	8.60	8.73	1.84	2.23	0.924	0.901	0.948	1.48	2.23
FeO	1.02	0.99	1.04	1.86	2.23	0.95	0.93	0.97	1.67	2.23
Fe ₂ O ₃	5.08	5.02	5.11	1.18	2.23	3.99	3.95	4.04	1.59	2.23
TiO ₂	0.535	0.525	0.542	1.08	2.23	0.420	0.415	0.425	1.36	2.23
P ₂ O ₅	1.07	1.06	1.08	0.93	2.23	0.148	0.143	0.152	1.02	2.23
CO ₂	0.53	0.51	0.55	1.23	2.23	0.13	0.12	0.4	1.53	2.23
F	4.20	4.06	4.32	1.55	2.23	0.055	0.053	0.057	1.51	2.23
S	2.19	2.16	2.22	1.84	2.23	26.7	24.2	28.6	1.53	2.23
元素	JX-2					JX-3				
	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$
U	29.9	27.8	33.7	1.19	2.23	246	235	260	1.15	2.23
Th	24.5	23.1	26.0	1.86	2.23	32.6	30.8	33.9	1.47	2.23
Mo	2.11	1.81	2.31	1.61	2.23	7.16	6.79	7.49	1.42	2.23
Cu	8.61	8.01	9.46	1.73	2.23	6.49	6.14	6.83	1.29	2.23
Pb	24.9	23.3	26.7	1.30	2.23	26.8	25.8	28.5	1.12	2.23
Zn	49.1	47.0	51.7	1.67	2.23	74.2	72.5	76.3	1.36	2.23
Co	5.38	4.91	5.89	2.03	2.23	3.43	3.30	3.59	1.01	2.23
Ni	3.03	2.61	3.42	2.00	2.23	3.25	3.05	3.61	1.38	2.23
Cr	14.6	13.3	15.6	1.89	2.23	11.7	10.6	13.0	1.61	2.23
Na ₂ O	3.32	3.26	3.35	1.84	2.23	6.75	6.62	6.83	2.10	2.23
CaO	0.989	0.981	0.997	1.51	2.23	3.17	3.11	3.21	1.30	2.23
FeO	0.99	0.97	1.02	1.05	2.23	0.85	0.83	0.87	1.16	2.23
Fe ₂ O ₃	3.92	3.87	3.98	2.06	2.23	2.78	2.72	2.84	1.72	2.23
TiO ₂	0.420	0.413	0.431	1.56	2.23	0.244	0.241	0.249	0.81	2.23
P ₂ O ₅	0.170	0.166	0.176	1.10	2.23	0.336	0.328	0.342	1.58	2.23
CO ₂	0.10	0.09	0.11	1.69	2.23	1.96	1.92	2.00	1.55	2.23
F	0.065	0.063	0.067	1.51	2.23	0.051	0.050	0.052	1.86	2.23
S	99.8	97.1	101	1.10	2.23	0.015	0.014	0.016	1.78	2.23

续表 3

元素	JX-4					JX-5				
	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$	平均值	最小值	最大值	F 实测值	$F_{0.05(17,18)}$
U	816	770	870	1.98	2.23	1 459	1 391	1 513	1.24	2.23
Th	41.1	38.6	44.3	1.95	2.23	63.5	58.6	67.6	0.92	2.23
Mo	7.06	6.61	7.64	1.45	2.23	4.36	3.97	4.79	1.13	2.23
Cu	5.17	4.76	5.70	1.16	2.23	6.25	5.74	6.83	1.27	2.23
Pb	43.6	41.2	46.0	1.91	2.23	61.1	56.6	65.1	1.86	2.23
Zn	151	144	160	1.23	2.23	192	180	207	1.19	2.23
Co	2.35	2.09	2.68	1.71	2.23	2.79	2.46	3.04	0.87	2.23
Ni	4.01	3.71	4.38	1.45	2.23	5.19	4.70	5.63	2.04	2.23
Cr	10.5	9.53	11.3	2.17	2.23	10.7	9.95	11.7	1.76	2.23
Na ₂ O	8.20	8.15	8.26	2.06	2.23	7.72	7.67	7.76	1.01	2.23
CaO	6.89	6.82	6.95	1.89	2.23	9.89	9.85	9.93	1.18	2.23
FeO	0.99	0.96	1.02	1.06	2.23	0.92	0.90	0.93	1.19	2.23
Fe ₂ O ₃	2.13	2.11	2.16	1.50	2.23	2.19	2.16	2.21	1.76	2.23
TiO ₂	0.131	0.129	0.136	1.62	2.23	0.136	0.134	0.140	1.49	2.23
P ₂ O ₅	1.16	1.15	1.17	1.78	2.23	3.10	3.08	3.12	1.65	2.23
CO ₂	4.35	4.27	4.41	1.76	2.23	4.53	4.45	4.63	1.28	2.23
F	0.122	0.120	0.132	1.31	2.23	0.303	0.296	0.313	1.12	2.23
S	0.024	0.022	0.026	1.22	2.23	301	287	321	1.09	2.23

注:1) $n=36$

2) U、Th、Cu、Cr、Mo、Pb、Zn、Ni、Co 的计量单位为 $\mu\text{g/g}$ 、Fe₂O₃、CaO、Na₂O、FeO、P₂O₅、TiO₂、CO₂、F 的计量单位为%，酸性系列(SX)和碱性系列(JX)中 S 的计量单位分别为%、 $\mu\text{g/g}$ (下同)

何红蓼^[7]、王毅民^[8]等研究表明,样品粒度在 74 μm 以下时,最小取样量可降至 25 mg,本研究最小取样量为 100 mg。

3 稳定性检验

标准物质的稳定性是指在特定的时间和贮存条件下,标准物质的特性量值保持在规定范围内的能力。标准物质的稳定性受物理、化学、生物和保存条件等因素的影响,通常需要根据对其长时间连续或定期的观测其特征量变化规律来确定相对的稳定期限。当标准物质有多个特定特性量值时,应选择那些易变的和有代表性的特定特性量值进行稳定性检验^[9-11]。

本工作中 10 种热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物样品完成分装后,室温下、避光保存。稳定性检验的化学成分选择具有代表性的成矿元素 U、Th 和易变成分 Cu、Cr、FeO、P₂O₅、CO₂、F、S 作为稳定性检验化学成分。10 个候选物样品特性量值的测定方法同均匀性检验。

分别在 2015 年 8 月、2015 年 10 月、2016 年 2 月、2016 年 8 月进行四次稳定性检查,获得的分

析数据采用 ISO 指南 35^[12] 推荐的稳定性检验方法进行统计检验,即在稳定性分析数据显示标准物质特性没有显著变化趋势时,假定特性量值变化与贮存时间之间存在线性关系,通过比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t_{1-\alpha, n-2} \times s(b_1)$ 的大小,考察斜率 b_1 的显著性。如果 $|b_1| < t_{1-\alpha, n-2} \times s(b_1)$ 则认为特性量值在检验期间稳定,否则判定为有不稳定的可能。稳定性检验结果列入表 4。由表 4 可知,本工作研制的 10 个热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物样品具有代表性的成矿元素 U、Th 和易变成分 Cu、Cr、FeO、P₂O₅、CO₂、F、S 的稳定性检测量值均能保持稳定。

4 候选物的定值及不确定度评定

4.1 候选物样品的定值

9 家实验室参加了协作定值,定值方法力求采用可靠的方法进行,本次定值方法均选择国标方法或行标方法,按照 GB/T 15000.3-2008^[13] 和 JJF 1343-2012^[14] 的要求对测量结果进行统计。数据首先进行技术审查,剔除明显不合理数据后采用 Grubbs、Dixon 法对数据进行统计,两种方

法检验后均离群的数据予以剔除。

经统计,9家实验室提供的结果均通过 Grubbs、Dixon 检验,每个定值参数的数据有效组数为9家。

4.2 候选物的定值结果与不确定度分析

样品不确定度主要有均匀性引起的不确定

度(u_{bb})、稳定性引起的不确定度(u_{its})、样品定值的不确定度(u_{char}),这几种不确定度分量互不相关,则合成标准不确定度 $u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{its}^2}$,即扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ ($k=2$)表示最终不确定度结果。候选物样品的平均值(9家实验室的数据平均值)及扩展不确定度列于表5。

表4 10种热液铀矿(火山岩型)标准物质候选物稳定性检验结果

Table 4 Stability tests of reference materials

元素	SX-1				SX-2			
	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
U	12.5	1.67	0.017	0.112	69.4	1.61	0.081	0.616
Th	22.9	1.31	0.013	0.173	30.6	1.21	-0.013	0.216
Cu	8.07	0.66	-0.003	0.03	8.45	0.92	0.006	0.042
Cr	12.2	5.86	0.075	0.356	9.44	2.17	0.026	0.092
FeO	0.9	2.46	-0.003	0.008	0.95	3.69	0.001	0.021
P ₂ O ₅	0.155	3.91	-0.001	0.002	0.17	5.99	-0.000 2	0.006
CO ₂	0.093	4.69	-0.000 7	0.002	0.134	4.32	-0.000 68	0.002 8
F	0.063	5.34	0.000 19	0.002	0.099	4.92	-0.000 7	0.001 8
S	0.014	11.98	0.000 1	0.000 9	0.047	7.95	0.000 48	0.001 6
元素	SX-3				SX-4			
	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
U	373	0.55	0.314	0.764	1 160	2.62	1.04	17.8
Th	68	3.49	0.09	1.381	122	2.44	0.28	1.56
Cu	3.81	1.55	-0.005	0.031	4.42	1.22	-0.004	0.03
Cr	9.66	5.27	-0.004	0.302	10.8	6.46	0.008	0.413
FeO	1.33	2.94	0.003 8	0.020 1	0.96	4.34	0.003	0.023
P ₂ O ₅	0.81	0.72	0.001	0.003	0.929	0.83	0.001	0.004
CO ₂	0.964	1.34	-0.002	0.005	0.323	2.19	-0.000 5	0.003 9
F	1.44	2.58	-0.003	0.020 1	3.145	2.1	-0.010 5	0.023
S	1.255	3.35	0.007	0.013	2.47	1.95	0.000 2	0.028
元素	SX-5				JX-1			
	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
U	2 785	2.47	0.56	40.9	7.39	1.9	0.006	0.083
Th	380	3.27	0.24	7.35	22.8	2.13	0.073	0.183
Cu	4.2	2.04	0.013	0.033	8.57	1.1	0.008	0.051
Cr	9.78	4.41	-0.000 2	0.256	11.1	3.82	0.046	0.21
FeO	1.16	2.29	0.003	0.013	0.95	2.91	0.003	0.013
P ₂ O ₅	1.14	2.72	-0.000 5	0.018	0.147	3.39	0.000 4	0.002 8
CO ₂	0.542	1.23	-0.001	0.002	0.149	4.22	0.000 5	0.003 7
F	4.31	1.3	-0.008	0.023	0.065	4.25	0.000 3	0.001 4
S	2.19	2.41	-0.004	0.028	1.32	5.43	0.05	0.77

续表 4

元素	JX-2				JX-3			
	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
U	30.1	2.21	0.005	0.395	245	1.2	-0.2	1.648
Th	23.9	1.55	0.025	0.206	33.1	2.1	0.058	0.372
Cu	8.62	2.19	-0.014	0.104	6.49	2.85	-0.013	0.102
Cr	14.3	1.22	0.029	0.055	12.1	2.27	0.005	0.163
FeO	0.99	3.13	-0.003	0.016	0.83	3.81	-0.002	0.018
P ₂ O ₅	0.168	2.31	-0.000 2	0.002 2	0.361	1.96	0.000 3	0.004 1
CO ₂	0.106	2.82	0.000 26	0.001 6	1.958	1.97	-0.000 5	0.023
F	0.064	4.29	0.000 4	0.001 1	0.064	5.59	-0.000 5	0.001 5
S	152	6.12	0.7	5.11	176	5.02	-0.9	4.47

元素	JX-4				JX-5			
	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	平均值	$s_r/\%$	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
U	815	0.52	-0.43	2.175	1 462	1.81	1.96	14.5
Th	40.9	3.62	0.15	0.751	63.2	0.27	0.001	0.101
Cu	5.18	2.05	0.008	0.058	6.13	1.29	-0.007	0.042
Cr	10.7	5.24	0.009	0.332	10.5	2.28	0.04	0.072
FeO	0.84	4.43	0.001	0.022	0.73	5.1	-0.005	0.016
P ₂ O ₅	1.24	4.32	-0.006	0.025	3.11	2.05	-0.004	0.035
CO ₂	4.37	1.43	-0.006	0.032 2	4.66	2.35	-0.007 1	0.061 2
F	0.12	5.47	-0.000 8	0.003 1	0.323	2.79	-0.000 7	0.005 4
S	239	3.9	-0.29	5.45	376	2.13	-0.83	4.04

注:1) $n=4$

表 5 候选物样品的平均值和不确定度

Table 5 Average values and uncertainties for soil reference materials

元素	SX-1		SX-2		SX-3		SX-4		SX-5	
	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)
U	12.4	1.2	69.9	2.6	370	19	1 143	59	2 760	140
Th	22.1	2.2	30.6	3.1	65.9	5.2	115	11	373	20
Mo	1.45	0.09	5.51	0.58	13.7	1.7	42.0	3.2	170	16
Cu	8.03	0.71	8.30	0.46	3.77	0.50	4.40	0.53	4.14	0.67
Pb	23.8	1.9	26.2	2.33	43.2	4.3	79.5	4.6	111	7
Zn	50.0	3.1	49.0	3.2	70.0	4.4	103	7	84.4	6.5
Co	7.74	0.52	5.62	0.36	6.59	0.26	7.31	0.69	6.42	0.39
Ni	3.07	0.37	2.67	0.34	3.60	0.40	4.17	0.31	4.48	0.69
Cr	12.1	1.0	9.50	0.55	9.78	1.11	10.8	1.2	9.31	0.70
Na ₂ O	3.42	0.11	3.47	0.09	2.14	0.04	2.99	0.07	0.963	0.059
CaO	0.85	0.05	0.94	0.06	4.08	0.06	6.30	0.12	8.61	0.23
FeO	0.95	0.05	0.95	0.05	1.32	0.05	0.95	0.06	1.19	0.04
Fe ₂ O ₃	3.94	0.17	3.97	0.11	4.30	0.09	4.69	0.20	4.96	0.15
TiO ₂	0.426	0.008	0.427	0.007	0.499	0.021	0.559	0.013	0.529	0.015
P ₂ O ₅	0.148	0.007	0.169	0.008	0.770	0.041	0.910	0.029	1.10	0.04
CO ₂	0.096	0.008	0.12	0.01	0.958	0.047	0.322	0.010	0.542	0.035
F	0.065	0.004	0.098	0.007	1.42	0.05	3.11	0.14	4.43	0.20
S	0.012	0.002	0.040	0.005	1.25	0.07	2.41	0.08	2.12	0.11

续表 5

元素	JX-1		JX-2		JX-3		JX-4		JX-5	
	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)	平均值	U_{CRM} ($k=2$)
U	7.33	0.64	30.1	2.1	246	10	825	37	1 459	54
Th	21.7	2.0	23.8	1.9	31.3	2.4	41.0	2.8	63.7	1.5
Mo	1.15	0.12	2.10	0.24	7.15	0.64	6.73	0.60	4.26	0.41
Cu	8.68	0.45	8.68	0.81	6.44	0.42	5.1	0.75	6.25	0.84
Pb	22.4	1.9	24.8	2.6	26.6	2.0	44.0	2.6	60.9	2.9
Zn	49.9	2.1	49.0	2.2	74.6	4.1	153	8	196	8
Co	5.64	0.36	5.43	0.41	3.44	0.19	2.24	0.23	2.55	0.27
Ni	3.07	0.39	3.22	0.50	3.34	0.45	4.07	0.48	5.08	0.74
Cr	11.7	1.4	14.0	1.2	11.0	1.0	10.1	1.1	10.4	1.0
Na ₂ O	3.36	0.15	3.35	0.07	6.85	0.23	8.62	0.37	8.02	0.35
CaO	0.904	0.050	0.95	0.04	3.15	0.10	6.90	0.22	9.80	0.28
FeO	0.96	0.04	0.97	0.07	0.80	0.06	0.84	0.05	0.65	0.04
Fe ₂ O ₃	3.90	0.14	3.90	0.09	2.74	0.11	2.16	0.10	2.18	0.10
TiO ₂	0.424	0.012	0.417	0.010	0.243	0.005	0.130	0.008	0.136	0.008
P ₂ O ₅	0.146	0.004	0.167	0.006	0.341	0.017	1.17	0.04	3.13	0.08
CO ₂	0.144	0.015	0.104	0.010	1.95	0.06	4.29	0.20	4.52	0.15
F	0.066	0.007	0.068	0.005	0.064	0.005	0.118	0.006	0.310	0.027
S	23.7	4.7	150	27	177	28	225	19	342	61

注:1) $n=9$

2) 平均值指 9 家实验室的平均数据

3) 不确定度单位与平均值单位相同

5 结 论

研制的热液铀矿(火山岩型)两个蚀变矿化系列标准物质既有铀含量从低到高的定值数据,又有提供找矿标志的伴生元素定值数据,满足我国热液铀矿(山岩型)地质勘查研究领域的的需求,有效地保证测量数据的计量溯源量值传递可信度和分析测试质量的准确可靠,同时填补了国内热液铀矿(火山岩型)成分标准物质的空白。

致谢:除研制单位外,核工业北京化工冶金研究院、国家核安保技术中心、河南省核工业放射性核素检测中心、核工业二三〇研究所、核工业二四〇研究所、核工业二〇三研究所、核工业二九〇研究所、江西核工业环境保护中心 8 家实验室参加了该标准样品的协作定值,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 张金带,李友良,简晓飞.我国铀资源勘查状况及发展前景[J].中国工程科学,2008,10(1):54-60.
- [2] 赵海波,王运,王志华,等.相山铀矿田东西部矿床中铀矿物微区化学成分特征[J].科技资讯,2012,12:92.
- [3] 李子颖,黄志章,李秀珍,等.相山铀矿田深源成矿作用机理研究[C].国防科技工业报告,2009:190-205.
- [4] 中国标准物质管理委员会.中华人民共和国标准物

质目录(2010)[M].中国计量出版社,2010(8):59-60.

- [5] 国家标准物质研究中心.JJF 1006-1994 一级标准物质技术规范[S].北京:中国计量出版社,1994.
- [6] 韩永志.标准物质的均匀性及其检验[J].化学分析计量,2001,10(3):34-35.
- [7] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等.封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中 47 个元素的评价[J].分析实验室,2002,21(5):8-12.
- [8] 王毅民,王晓红,何红蓼,等.地质标准物质的最小取样量问题[J].地质通报,2009,28(6):804-807.
- [9] 孟凡敏,阚莹.标准物质稳定性不确定度的评估[J].计量学报,2010,31(5A):112-114.
- [10] 孟凡敏,郭敬,阚莹.标准物质的稳定性探讨[J].计量技术,2011(5):21-23.
- [11] 胡晓燕.标准物质稳定性考察及评价[J].冶金分析,2000,20(6):31-34.
- [12] ISO GUIDE 35 2006 Reference materials-general and statistical principles for certification[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2006: 8-20.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局.国家标准化委员会编著.GB/T 15000.3-2008 标准样品工作导则(3):标准样品 定值的一般原则和统计方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局编著.JJF 1343-2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].北京:中国质检出版社,2012.