

杨榕, 尹刚伟, 张菊霞, 等. 痕量金及金矿石标准物质复制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 751 – 762.
YANG Rong, YIN Gang – wei, ZHANG Ju – xia, et al. Preparation of Trace Gold and Gold Ore Reference Materials[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 751 – 762. [DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.202106110005]

痕量金及金矿石标准物质复制

杨榕¹, 尹刚伟^{2*}, 张菊霞², 潘含江¹
(1. 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;
2. 河北地质职工大学, 河北 石家庄 050000)

摘要: 1986 年至 2007 年期间, 中国先后研制了适用于区域地球化学调查、矿产勘查与评价、采矿与选冶等不同工作需求的背景、异常、中等、高含量以及矿化、边界品位、精矿等不同品级的痕量金和矿石金系列标准物质。经过多年使用尤其是近年来使用量的递增, 这些标准物质中多数样品已经或已近耗尽, 急需研制替代的标准物质。2016—2018 年, 本文严格按照国家一级标准物质研制的相关规范, 开展了 7 个痕量金 (GBW07805、GBW07806、GBW07243 ~ GBW07247) 和 3 个矿石金 [GBW(E)070012、GBW07807、GBW07299] 地球化学标准物质的复制工作。在全国范围内选采了矿床和介质类型具有代表性的候选物, 经粗碎、烘干、组合配置、细碎、过筛、混匀等步骤制备而成。经粒度检查, 样品粒径达到 0.74 μm 的累计含量达到 99% 以上, 符合规范要求。本系列标准物质采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS)、火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 及石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 等经典可靠的分析方法测定金含量, 每个样品随机抽取 25 瓶子样进行均匀性检验测试, 相对标准偏差 (RSD) 均都小于 10%, 方差检验的 F 值均小于单尾临界值 $F_{0.05(24, 25)} = 1.98$, 表明样品均匀性良好。在一年的考察期内, 定值成分未发现统计学意义上的明显变化, 证明样品的稳定性良好。由中国 5 家具有金测试经验、技术力量强的实验室, 采用经典可靠的多种测试方法共提供了 292 组分析数据完成定值测试。原始数据经统计检验并剔除可疑值后符合正态分布, 以算术平均值作为标准值, 并按照最新规范详细评定了不确定度。复制的标准物质质量值准确可靠, 不确定度合理。与原批次相比, 两个批次的认定值基本一致, 定值数据的标准偏差呈缩小趋势, 符合标准物质复制的要求。本系列金标准物质含量范围广, 适用于不同含量级次的量值比对和分析监控, 可以满足地质矿产研究、区域地球化学调查、金矿勘查与评价的需要。

关键词: 标准物质; 痕量金; 金矿石; 复制; 电感耦合等离子体质谱法; 原子吸收光谱法

要点:

- (1) 复制 7 个痕量金及 3 个矿石金地球化学标准物质, 定值成分的 RSD 均小于 6%, 标准值及不确定度良好。
- (2) 标准值的不确定度由均匀性、稳定性和定值三部分引起的不确定度合成。
- (3) 该系列金标准物质定值数据的标准偏差小于原批次的标准偏差, 定值水平优于原批次, 符合标准物质复制的要求。
- (4) 该系列金标准物质含量范围广 (0.87ng/g ~ 51.8 $\mu\text{g/g}$), 可有效监控金矿勘探开发各阶段样品分析全过程。

中图分类号: TQ421.31; O614.123 文献标识码: A

收稿日期: 2021 – 06 – 11; 修回日期: 2021 – 07 – 20; 接受日期: 2021 – 08 – 28
基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目“南极玄武岩、锂辉石及黝铜矿等 36 种地质分析标准物质研制” (YYWF201622)
第一作者: 杨榕, 硕士研究生, 工程师, 地球化学专业。E – mail: yangrong0516@163.com。
通信作者: 尹刚伟, 高级工程师, 地质勘查专业。E – mail: 1004989957@qq.com。

自20世纪80年代初以来,金的地球化学分析方法取得了迅速发展,依金找金成为常规化探方法,并在中国全国范围内展开,化探成为找金的重要手段。金矿勘探工作中不仅要发现异常,还要确定地球化学背景值,因此采用地球化学标准样品对分析质量统一监控尤为重要。应用金地球化学标准物质可以监控和改善分析数据质量,有效消除不同单位、不同时间的样品分析误差,实现不同批次数据的比对和合并成图,显著提升金区域化探工作的质量。同时,金地球化学标准物质的成功研制也为研究解决地球化学勘查面临的“粒金”效应和取样代表性问题^[1-2]、提高分析测试结果的重现性提供了重要技术支撑。

中国金矿石标准物质的研制始于20世纪80年代初期,先后分别由桂林矿产地质研究院研制了7个矿石中金银标准物质和中国地质科学院郑州矿产综合研究所研制了3个金地质标准物质,这些多为金矿石标准物质,缺乏适用于化探的地壳丰度或地球化学背景含量级次的金标准物质^[3]。为适应金矿化探和金矿地质工作的需要,1986—2007年,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(简称“物化探所”)共研制了18个国家级金地球化学标准物质,具体包括痕量金标准物质9个(含量0.5~100ng/g)、矿石金标准物质9个(品位0.3~92.0μg/g)。这些标准物质广泛应用于区域化探全国扫面、多目标地球化学调查和全国金矿勘查与评价样品测试,为量值比对、仪器校准和质量监控发挥了重要作用^[4-5]。由于实际用量较大,制备量较少,大部分样品已近耗尽,急需研制代替的标准物质。基于此,2016—2018年物化探所严格按照国家一级标准物质研制的相关规范,开展了7个痕量金(GBW07805、GBW07806、GBW07243~GBW07247)和3个矿石金[GBW(E)070012、GBW07807、GBW07299]地球化学标准物质的复制工作。本文阐述了该系列标准物质的复制过程。

1 候选物采集与加工制备

1.1 样品采集

已有金地球化学标准物质含量范围较宽,包括背景、异常、中等、高等含量和矿化、边界品位及精矿等不同品级的痕量金和矿石金,适用于区域地球化学调查、矿产勘查与评价、采矿与选冶等多领域对金标准物质的需求。由于粒金效应,多数含量级次的样品很难从自然界中直接获得^[6-8]。为使复制的样

品含量尽可能与原批次含量一致,本次主要以采集呈均匀体的基体样品与已有金标准物质组合的方式进行加工制备。

痕量金标准物质主要应用于区域地球化学调查和金矿地球化学勘查,样品以土壤和水系沉积物为主,以微细粒金状态存在,而矿石金标准物质主要应用于金矿石及其围岩、异常高值区化探样品的分析测试。因此,痕量金系列标准物质的基质采用黄土和坡积物,矿石金的基质采用花岗岩风化物 and 坡积土^[9-11]。经研究部署,本次复制的金地球化学系列标准物质共采集了3个基体样品和1个矿石样品,总质量约47000kg。其中,黄土和坡积物均采自河北藁县;花岗岩风化物采自山东平度市毛家瞳村西南山坡废弃采石场边,样品为基岩风化残坡积土,呈灰黄色,成土作用差砂质土,粒度较粗。基岩为玲珑超单元花岗岩体,风化严重。金矿石候选物采自辽宁建昌,矿床属破碎蚀变岩型金矿床,矿体产出在近东西向低序次压扭性内的破碎蚀变岩中,矿体均呈脉状、似脉状、透镜状产出,赋存于压扭性蚀变破碎带中,主要蚀变有硅化、钾化、黄铁矿化、青磐岩化及碳酸盐化。矿石中金赋存在黄铁矿、石英及其他金属硫化物等载体矿物中。

1.2 样品加工

将采集的黄土、坡积物、花岗岩风化物3个基体样品晾晒,过20目(1mm)筛,110℃烘24h,球磨50~200h,粉碎至200目(74μm)。采集的建昌金矿样品用颚式破碎机粉碎至5目(3.2mm)以下,110℃烘24h,球磨30h过20目(1mm)筛,再球磨60~80h,粉碎至200目(74μm)。本次共复制10个痕量金及3个矿石金标准物质,样品编号及预设含量制备方案见表1。取已知含量的金标准物质样品与基体样品用重量法进行组合配制,两者含量差异大时,进行逐级稀释混匀、加工、磨细、混匀^[12]。样品加工流程如图1所示。

样品制备完成后,采用BT-9000S型激光粒度仪测定粒级组成,粒度分布如图2所示。从图中可看出,虽然采用了大体相同的加工方法,但是对于不同类型的样品,所得到的粉体粒度分布特征仍有不同差异。总体而言,所有样品粒径分布范围在0.2~74μm之间,分布在1~10μm区间内的粒径分布含量可达50%,样品粒径达到74μm的累计含量达99%以上,表明金矿样品中并无粗粒金,满足《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)的研制要求。

表 1 金地球化学标准物质组合制备方案
Table 1 Combined preparation for gold reference materials

标准物质名称	样品编号	预设量值	样品质量	基体	加入已知金标准物质的用量
痕量金分析标准物质	GBW07805a (GAu-2b)	0.85ng/g	3000kg	黄土	黄土原样
	GBW07806a (GAu-7b)	1.5ng/g	4500kg	黄土	5.4kg GBW07807 (1.1μg/g)
	GBW07243b (GAu-9b)	3.1ng/g	5000kg	黄土：坡积土 = 2：1	10.4kg GBW07807 (1.1μg/g)
	GBW07244b (GAu-10b)	5.1ng/g	4500kg	黄土：坡积土 = 1：1	17.6kg GBW07807 (1.1μg/g)
	GBW07245b (GAu-11b)	10.5ng/g	5000kg	黄土：坡积土 = 1：2	13.7kg GBW07808 (3.2μg/g)
	GBW07246a (GAu-12a)	21ng/g	2500kg	坡积土	15.67kg GBW07808 (3.2μg/g)
	GBW07247a (GAu-13a)	50ng/g	3000kg	黄土：坡积土 = 3：1	11.6kg GBW07809 (10.6μg/g)
矿石金分析标准物质	GBW(E)070012a (GAu-15a)	0.30μg/g	5000kg	坡积土	140kg GBW07809 (10.6μg/g)
	GBW07807a (GAu-16b)	1.1μg/g	4500kg	花岗岩风化物	472kg GBW07809 (10.6μg/g)
	GBW07299a (GAu-21a)	52μg/g	2000kg	建昌金矿石	金矿石原样

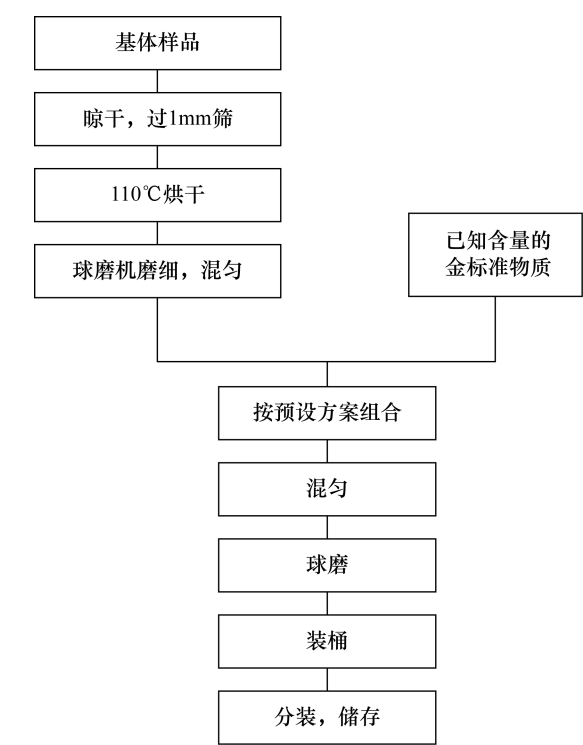


图 1 候选物加工制备流程示意图
Fig. 1 Processing and preparation schematic diagram of the candidate material sample

2 候选物均匀性和稳定性检验
2.1 均匀性检验

样品均匀性是标准物质必需具备的基本特性,指物质的组分或状态相同的状态^[13]。按照国家计量技术规范《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)规定,本次金标准物质的均匀性检验随机抽取 25 件子样,每样进行双份测定,测定元素为 Au,分析测试的取样量为 10g。痕量金标准物质采用王水分解-泡沫塑料富集后,用电感耦合等离子体质

谱法(ICP-MS)测定^[14];矿石金标准物质采用王水分解-活性炭富集后,用原子吸收光谱法测定。按照国家计量技术规范《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)中单因素方差分析法计算并评估样本数据的均匀性,统计结果见表 2,可见各标准物质的相对标准偏差(RSD)均小于 10%,方差检验的 F 实测值均小于 F 列表临界值 [$F_{0.05(24,25)} = 1.98$],表明样品的均匀性符合要求。依据 JJF 1343—2012,计算各成分均匀性引入的不确定度分量(u_{bb})。GBW07805a (GAu-2b)因含量较低,受测试方法检测下限的影响,均匀性检验结果的相对标准偏差偏大,可以认为主要是测试误差引起的。

表 2 候选物均匀性检验结果
Table 2 Homogeneity test results of the candidates

参数	GBW07805a (ng/g)	GBW07806a (ng/g)	GBW07243b (ng/g)	GBW07244b (ng/g)	GBW07245b (ng/g)
\bar{X}	0.87	3.1	1.5	5.2	10.4
RSD(%)	8.69	4.86	6.77	4.52	4.43
F	1.44	1.10	0.98	1.26	1.37
u_{bb}	0.032	0.034	0.039	0.079	0.18

参数	GBW07246a (ng/g)	GBW07247a (ng/g)	GBW(E) 070012a (μg/g)	GBW07807a (μg/g)	GBW07299a (μg/g)
\bar{X}	21.3	50.1	0.32	1.10	51.8
RSD(%)	3.96	1.91	4.96	2.58	1.18
F	1.15	1.04	1.24	1.32	1.18
u_{bb}	0.22	0.13	0.005	0.011	0.18

注: \bar{X} 为测定平均值, RSD 为相对标准偏差, u_{bb} 为均匀性引入的不确定度。

2.2 稳定性检验
按照相关规范,从 2018 年 4 月至 2019 年 5 月,先密后疏安排 5 个时间点,开展本系列金标准物质的稳

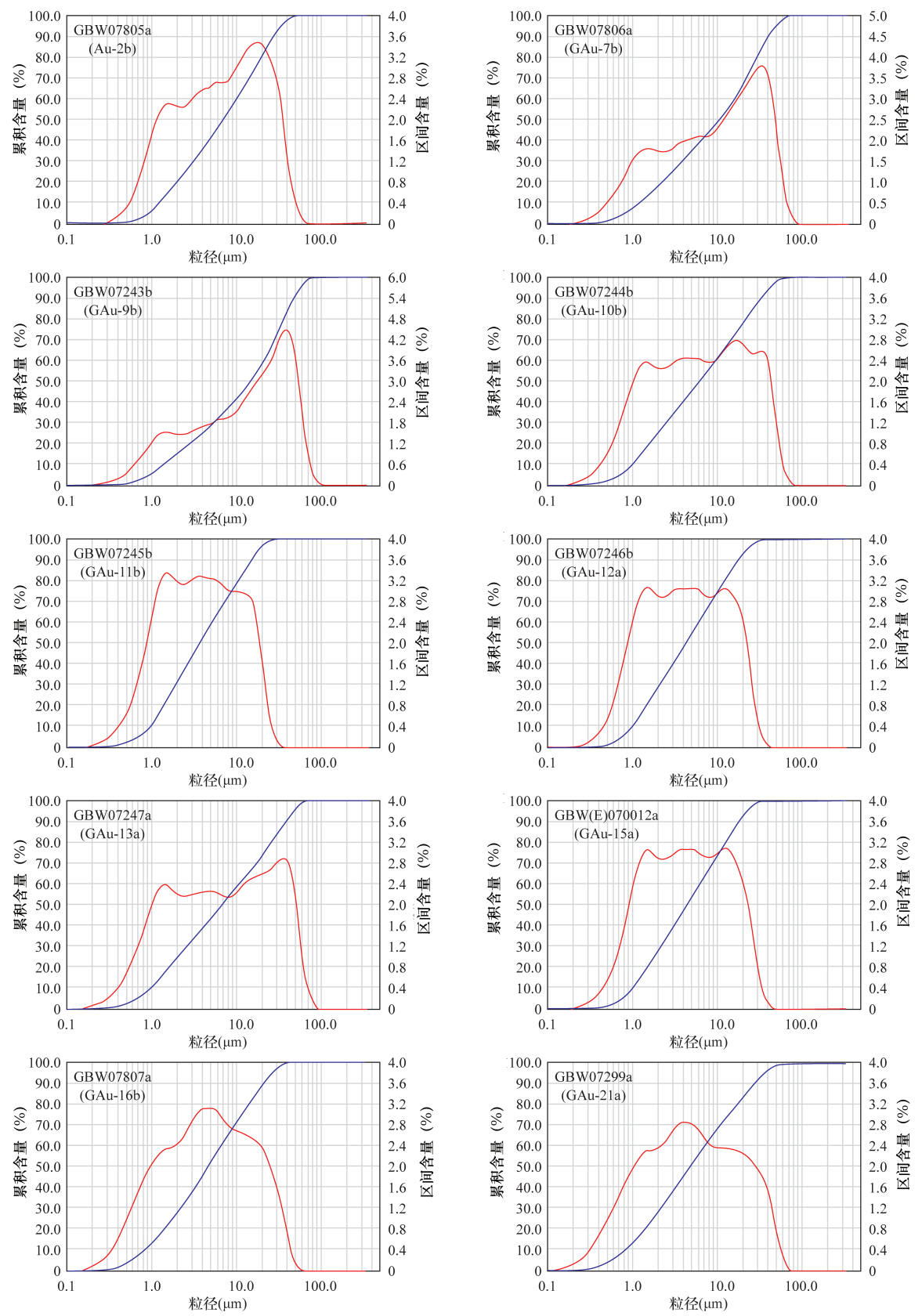


图2 候选物粒度分布图
Fig. 2 Grain size distribution curves of the candidates

定性检验测试工作。每个样品每一时间点随机抽取两份子样,进行 1 次测试。按照国家计量技术规范《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)中规定的趋势分析法,对 12 个月的稳定性考察结果进行判断。统计计算结果显示(表 3)拟合直线斜率 β_1 均不显著, $|\beta_1| < t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$,即未观测到不稳定性,证明样品稳定性良好,表明在 12 个月的考察期内,10 个候选物的稳定性满足要求。计算各样品稳定性引入的不确定度分量(u_s),计算公式: $u_s = s(\beta_1) \cdot X$ (式中 $X = 12$)。

3 候选物定值

3.1 定值方法

从全国范围挑选具国家计量认证资格、仪器设备先进、技术力量强,且长期进行金样品测试、仪器

条件优异、经验丰富的 5 家优秀实验室,协作完成本系列金地球化学标准物质定值测试。

矿石金标准物质前处理方法以湿法分解为主,铅试金法为辅,湿法分解多为王水分解-活性炭富集(DA-C),个别实验室采用泡沫塑料富集(DA-P);测试方法采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)和容量法(VOL)^[15-18]。

痕量金标准物质前处理方法以湿法分解为主;测试方法采取经长期实践检验确证以经典可靠的石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)或 ICP-MS 法为主^[19-21]。定值分析过程中,各定值实验室均采用相关的标准物质监控分析质量^[22-23],采用的痕量金标准物质包括 GBW07805、GBW07244a、GBW07247 等,采用的矿石金标准物质包括 GBW07807、GBW07299 等,有效保证了分析结果的准确、可靠。

表 3 候选物稳定性检验结果

Table 3 Stability test results of the candidates

稳定性检验 时间	GBW07805a (GAu-2b)		GBW07806a (GAu-7b)		GBW07243b (GAu-9b)		GBW07244b (GAu-10b)		GBW07245b (GAu-11b)	
	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值
2018 年 4 月	0.87	0.83	3.06	3.12	1.53	1.49	5.08	5.13	10.43	10.54
2018 年 6 月	0.81	0.86	3.10	3.05	1.52	1.55	4.94	5.22	10.76	9.87
2018 年 9 月	0.90	0.85	3.04	3.11	1.47	1.56	5.24	5.01	10.13	10.80
2019 年 1 月	0.86	0.81	3.06	3.14	1.42	1.58	5.22	5.08	10.57	10.22
2019 年 5 月	0.89	0.84	3.10	3.03	1.49	1.54	5.07	5.12	10.14	10.75
平均值 (ng/g)	0.85		3.08		1.52		5.11		10.42	
RSD (%)	2.10		0.45		0.84		0.53		0.65	
β_1	0.001		-0.001		-0.001		0.001		0.002	
$t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$	0.006		0.005		0.005		0.010		0.026	
$s(\beta_1)$	0.002		0.002		0.001		0.003		0.008	
u_s (ng/g)	0.02		0.02		0.02		0.04		0.10	

稳定性检验 时间	GBW07246a (GAu-12b)		GBW07247a (GAu-13b)		GBW(E)070012a (GAu-15b)		GBW07807a (GAu-16b)		GBW07299a (GAu-21a)	
	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	第 1 次 测定值	第 2 次 测定值
2018 年 4 月	20.72	22.09	50.15	50.32	0.316	0.324	1.092	1.083	52.54	51.47
2018 年 6 月	21.83	20.91	49.96	50.34	0.319	0.329	1.106	1.121	51.42	52.03
2018 年 9 月	21.41	20.76	50.03	50.46	0.323	0.318	1.069	1.128	52.40	51.60
2019 年 1 月	20.98	21.50	50.09	50.25	0.321	0.307	1.117	1.102	51.75	51.68
2019 年 5 月	22.02	20.67	50.93	49.57	0.311	0.322	1.087	1.101	51.44	52.27
平均值 (ng/g)	21.29		50.21		0.32		1.10		51.86	
RSD (%)	0.61		0.09		1.21		0.98		0.27	
β_1	-0.002		0.003		-0.001		-0.0002		-0.007	
$t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$	0.049		0.017		0.001		0.004		0.052	
$s(\beta_1)$	0.009		0.005		0.0003		0.001		0.008	
u_s (ng/g)	0.11		0.06		0.004		0.01		0.10	

注：RSD 为相对标准偏差； β_1 为直线的斜率； $t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$ 为自由度 95% 的学生分布列表值； u_s 为稳定性引入的不确定度分量。

3.2 溯源性描述

金地球化学标准物质的测试由于含量低,给测量值的溯源带来困难。虽然不能像绝对法和权威法的定值方式一样进行确切的量值溯源和不确定度评定,但我们可以量值溯源的理念下,通过对测试全过程的质量监控和误差分析,把握主要误差源,尽可能地减小测试误差,保证所认定的量值准确、可靠,在估算的不确定度范围内。

本项研制工作主要采取了以下具体措施:金标准溶液的标准试剂均采用国家有证标准物质 GBW(E)080609 配制,其量值可以溯源到基本质量单位;定值测试过程中所使用的天平、量杯、仪器设备等计量器具由国家计量检定部门按规定定期进行检定或校准,可溯源到国家标准;本次研制选用经典方法、标准方法或经长期实践检验确证可靠的方法为定值的主体测试方法,均可溯源到基本物理量;采用两种以上不同原理的测试方法互相核验,以监测未能预见的干扰和基体成分的影响;分析测试的全过程进行空白检验,以监测和防止试剂、器具的污染影响分析结果;定值过程中,实验室均采用相关的一级标准物质进行分析质量监控,以保证分析结果的准确、可靠。量值溯源示意图如图 3 所示。

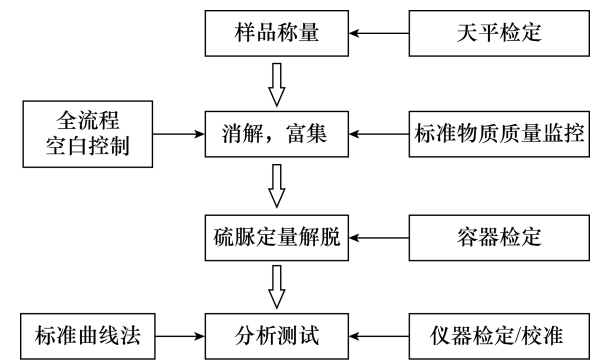


图3 量值溯源示意图

Fig.3 Schematic diagram of value traceability

3.3 数据处理统计

本次 10 个金地球化学标准物质研制工作由 5 家实验室参考完成,分别是:黑龙江省第一地质勘查院,内蒙古第三地质矿产勘查开发院实验室,青海省岩矿测试应用研究所,中国地质科学院矿产综合利用研究所,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。每个样品分两份子样进行测定,每份子样重复测定 2 次,最终每个样品每种方法提交不得少于 4 个测定值,10 个样品共计进行了 292 次测

定,共取得 73 组实验室平均数据值(表 4)。针对全部数据,首先从技术上进行审核和分析,判断所选用的分析方法是否合理,如方法的灵敏度、样品分解富集方法、干扰校正等,剔除方法有缺陷的异常值;其次,以实验室(及方法)平均值数据为基本单元,分别进行 Dixon 检验和 Grubbs 检验,用以判断是否存在离群数据组,本次共剔除了 11 个离群数据,剔除率为 3.77%;最后用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态检验,检验结果显示数据集呈正态分布或近似正态分布。

3.4 标准值与不确定度

根据正态性检验结果,当数据集为正态分布或近似正态分布时,以算术平均值作为标准值的最佳估计值;当数据集为偏态分布时,以中位值作为标准值的最佳估计值。根据《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)的要求,本项研制标准物质的不确定度由三部分组成:均匀性引入的不确定度(u_{bb})、稳定性引入的不确定度(u_s),以及定值过程引入的不确定度(u_{char})。将以上三部分不确定度分量合成为标准物质的合成不确定度(u_{CRM}),其计算公式为:

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

再乘以包含因子 k (取 $k=2$),则为研制的标准物质特性量值的最终扩展不确定度(U),即 $U=k \cdot u_{CRM}$ 。式中,定值过程引入的不确定度可由公式 $u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$ 求得。其中 A 类不确定度计算公式为 $U_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (n 为数据组数, s 为标准偏差);B 类不确定度的评定是通过可利用的相关信息,进行科学的分析判断而得到的标准偏差。本系列标准物质定值过程中 B 类不确定度影响因素主要为用于测量数据赋值的有证标准溶液^[24-26],由标准溶液证书可查得其相对不确定度为 1%,包含因子 $k=2$,按照公式 $U_B = \frac{\Delta}{K}$,求得 B 类相对不确定度为 0.5%。10 个金标准物质的标准值与扩展不确定度见表 5。

本次 10 个痕量金及矿石金分析标准物质是对已有标准物质的复制,严格参照原标准物质进行候选物采集、加工制备和储存,其中 GBW07805a(GAu-2b)、GBW07806a(GAu-7b)、GBW07243b(GAu-9b)、GBW07244b(GAu-10b)、GBW07245b(GAu-11b)、GBW07246a(GAu-12a)、GBW07247a

表 4 痕量金及金矿石标准物质定值数据汇总

Table 4 Summary of test data of trace gold and gold ore reference materials

标准物质编号	实验室代码	分析方法	痕量金系列(ng/g)					平均值 (ng/g)	标准偏差 <i>s</i> (ng/g)	A 类不确定度(<i>U_A</i>)
			测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	组平均值			
GBW07805a (GAu-2b)	1	DA-P-GFAAS	0.85	0.92	0.81	0.87	0.86	0.87	0.01	0.004
	1	DA-C-ICPMS	0.88	0.88	0.83	0.86	0.86			
	2	DA-P-GFAAS	0.89	0.83	0.90	0.93	0.89			
	3	DA-P-ICPMS	0.80	0.91	0.78	0.94	0.86			
	3	FA-ICPMS	0.81	0.90	0.85	0.93	0.87			
	4	DA-C-ICPMS	0.95	0.94	0.83	0.81	0.88			
GBW07806a (GAu-7b)	5	DA-F-ICPMS	0.91	0.88	0.84	0.86	0.87	3.1	0.07	0.03
	1	DA-P-GFAAS	3.05	3.08	3.00	3.42	3.14			
	1	DA-C-ICPMS	3.14	3.14	3.11	3.15	3.14			
	2	DA-P-GFAAS	3.18	3.30	3.30	2.97	3.19			
	3	DA-P-ICPMS	3.20	3.10	3.10	3.00	3.10			
	3	FA-ICPMS	3.13	3.06	3.09	3.15	3.11			
GBW07243b (GAu-9b)	4	DA-C-ICPMS	2.88	3.00	3.04	2.94	2.97	1.5	0.06	0.02
	5	DA-F-ICPMS	3.49	3.05	2.99	3.16	3.17			
	1	DA-P-GFAAS	1.53	1.47	1.62	1.37	1.50			
	1	DA-C-ICPMS	1.35	1.35	1.41	1.48	1.40			
	2	DA-P-GFAAS	1.53	1.50	1.66	1.43	1.53			
	3	DA-P-ICPMS	1.50	1.60	1.60	1.50	1.55			
GBW07244b (GAu-10b)	3	FA-ICPMS	1.53	1.51	1.55	1.52	1.53	5.1	0.10	0.04
	4	DA-C-ICPMS	1.62	1.50	1.55	1.66	1.58			
	5	DA-F-ICPMS	1.45	1.42	1.55	1.60	1.51			
	1	DA-P-GFAAS	5.06	4.78	5.24	4.81	4.97			
	1	DA-C-ICPMS	5.25	5.25	5.55*	5.26	5.33			
	2	DA-P-GFAAS	4.97	5.19	5.28	5.17	5.15			
GBW07245b (GAu-11b)	3	DA-P-ICPMS	5.00	5.30	5.20	5.00	5.13	10.4	0.23	0.08
	3	FA-ICPMS	5.12	5.06	5.08	5.14	5.10			
	4	DA-C-ICPMS	5.00	5.00	4.87*	5.00	4.97			
	5	DA-F-ICPMS	4.92	5.06	5.79*	5.05	5.20			
	1	DA-P-GFAAS	9.97	9.93	11.17	10.71	10.45			
	1	DA-C-ICPMS	10.23	10.23	11.38	10.65	10.62			
GBW07246a (GAu-12b)	2	DA-P-GFAAS	10.13	10.68	10.13	10.05	10.25	21.3	1.02	0.36
	3	DA-P-ICPMS	10.30	10.60	10.30	10.60	10.45			
	3	FA-ICPMS	10.46	10.53	10.70	10.30	10.50			
	4	DA-C-ICPMS	10.10	10.50	9.79	10.00	10.10			
	4	FA-ICPMS	10.80	10.20	10.60	9.80	10.35			
	5	DA-F-ICPMS	10.55	11.09	11.75	9.99	10.85			
GBW07247a (GAu-13b)	1	DA-P-GFAAS	21.23	22.29	21.57	20.14	21.31	50.1	0.53	0.19
	1	DA-C-ICPMS	22.95	22.95	21.91	21.98	22.45			
	2	DA-P-GFAAS	19.28	19.98	18.37	19.36	19.25			
	3	DA-P-ICPMS	20.80	21.50	21.20	21.30	21.20			
	3	FA-ICPMS	21.12	21.08	21.40	21.10	21.18			
	4	DA-C-ICPMS	20.30	22.00	21.40	20.70	21.10			
	4	FA-ICPMS	23.20	22.30	22.10	22.60	22.55			
	5	DA-F-ICPMS	21.36	21.87	18.95	21.91	21.02			
	1	DA-P-GFAAS	49.55	49.47	49.07	56.02	51.03	50.1	0.53	0.19
	1	DA-C-ICPMS	52.28	52.28	50.10	49.43	51.02			
	2	DA-P-GFAAS	51.79	49.23	48.87	50.56	50.11			
	3	DA-P-ICPMS	49.60	50.40	50.60	49.80	50.10			
	3	FA-ICPMS	50.26	50.18	50.50	50.10	50.26			
	4	DA-C-ICPMS	50.20	49.50	49.30	50.00	49.75			
	4	FA-ICPMS	51.70	49.80	47.30	53.10	50.48			
	5	DA-F-ICPMS	48.19	48.80	51.72	49.52	49.56			

(续表 4)

标准物质编号	实验室代码	分析方法	矿石金系列(μg/g)					平均值 (μg/g)	标准偏差 (s)	A 类不确定度(U_A)
			1-1	1-2	2-1	2-2	组平均值			
GBW(E)070012a (GAu-15a)	1	DA-C-AAS	0.31	0.31	0.31	0.30	0.31	0.32	0.02	0.007
	1	FA-AAS	0.31	0.31	0.32	0.30	0.31			
	2	DA-C-AAS	0.31	0.32	0.31	0.33	0.32			
	5	DA-P-AAS	0.34	0.36	0.40	0.32	0.36			
	4	FA-AAS	0.30	0.28	0.30	0.32	0.30			
	4	DA-C-VOL	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30			
	4	FA-VOL	0.30	0.35	0.30	0.30	0.31			
GBW07807a (GAu-16b)	1	DA-C-AAS	1.07*	1.12	1.12	1.13*	1.11	1.10	0.04	0.015
	1	FA-AAS	1.16	1.21	1.15	1.06	1.15			
	2	DA-C-AAS	1.14	1.10	1.09	1.16	1.12			
	5	DA-P-AAS	1.02	1.05	1.38*	1.26*	1.04			
	4	FA-AAS	1.15	1.09	1.06	1.01	1.08			
	4	DA-C-VOL	1.11*	1.06	1.06	1.06	1.07			
	4	FA-VOL	1.11	1.16*	1.11	1.11	1.12			
GBW07299a (GAu-21a)	1	DA-C-AAS	52.60	51.73	51.91	52.32	52.14	51.8	0.65	0.25
	1	FA-AAS	52.13	52.05	52.21	51.62	52.00			
	2	DA-C-AAS	52.06	52.71	51.02	51.69	51.87			
	5	DA-P-AAS	51.70	48.70*	53.90*	49.90	51.05			
	4	FA-AAS	52.30	53.50	52.00	52.80	52.65			
	4	DA-C-VOL	51.40	51.20	51.00	50.80	51.10			
	4	FA-VOL	52.40	52.00	52.50	51.90	52.20			

注：实验室代码 1—黑龙江省第一地质勘查院；2—内蒙古第三地质矿产勘查开发院实验室；3—青海省岩矿测试应用研究所；4—中国地质科学院矿产综合利用研究所；5—中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。右上角带“*”为剔除数据。
分解和富集方法 DA—王水分解；P—泡沫塑料富集；C—活性炭富集；FA—铅试金富集。
测定方法 GFAAS—石墨炉原子吸收光谱法；ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法；AAS—火焰原子吸收光谱法；VOL—容量法。

表 5 金标准物质的标准值及扩展不确定度
Table 5 Certified values and expanded uncertainty of gold reference materials

标准物质类型	标准物质编号	n	\bar{X} (ng/g)	u_{char} (ng/g)	u_{bb} (ng/g)	u_{s} (ng/g)	U (ng/g)	结果表达 (ng/g)
痕量金分析 标准物质	GBW07805a (GAu-2b)	7	0.87	0.006	0.032	0.022	0.08	0.87±0.08
	GBW07806a (GAu-7b)	7	3.11	0.03	0.03	0.02	0.1	3.1±0.1
	GBW07243b (GAu-9b)	7	1.51	0.02	0.04	0.02	0.1	1.5±0.1
	GBW07244b (GAu-10b)	7	5.09	0.05	0.08	0.04	0.2	5.1±0.2
	GBW07245b (GAu-11b)	8	10.4	0.10	0.18	0.10	0.5	10.4±0.5
	GBW07246a (GAu-12a)	8	21.3	0.37	0.22	0.11	0.9	21.3±0.9
	GBW07247a (GAu-13a)	8	50.1	0.31	0.13	0.06	0.7	50.1±0.7
标准物质类型	标准物质编号	n	\bar{X} (μg/g)	u_{char} (μg/g)	u_{bb} (μg/g)	u_{s} (μg/g)	U (μg/g)	结果表达 (μg/g)
矿石金分析 标准物质	GBW(E)070012a (GAu-15a)	7	0.32	0.007	0.005	0.004	0.02	0.32±0.02
	GBW07807a (GAu-16b)	7	1.10	0.015	0.011	0.007	0.04	1.10±0.04
	GBW07299a (GAu-21a)	7	51.8	0.34	0.18	0.10	0.8	51.8±0.8

注： n —数据组数； u_{bb} —均匀性引入的不确定度； u_{s} —稳定性引入的不确定度； u_{char} —定值过程引入的不确定度； U —扩展不确定度。

(GAu-13a)、GBW(E)070012a(GAu-15a)、GBW07807a(GAu-16b)等 9 个标准物质候选物均在原点位采集,基体与原标准物质保持一致;GBW07299a(GAu-21a)为金矿石样品,原样品采自贵州贞丰县水银洞金矿,由于该矿山早已关闭,无法取得样品,故选择了矿石类型与之相近的辽宁省建昌金矿采集候选物。本次复制与原批次标准物质的量值信息见表 6,由于原标准物质研制时间较早,技术规范要求不同,故采用标准偏差表征标准值的分散性。通过对比发现,两个批次的标准值基本一致,

表 6 本次复制标准物质与原批次标准物质数据对比
Table 6 Comparison of certified values of this study with original gold reference materials

标准物质编号	单位	本次金成分分析 标准物质			原批次金成分 分析标准物质	
		标准值	标准偏差	不确定度	标准值	标准偏差
GBW07805a(GAu - 2b)	ng/g	0.87	0.01	0.08	0.85	0.05
GBW07806a(GAu - 7b)	ng/g	3.1	0.07	0.1	3.1	0.2
GBW07243b(GAu - 9b)	ng/g	1.5	0.06	0.1	1.6	0.1
GBW07244b(GAu - 10b)	ng/g	5.1	0.10	0.2	5.1	0.2
GBW07245b(GAu - 11b)	ng/g	10.4	0.23	0.5	10.5	0.5
GBW07246a(GAu - 12a)	ng/g	21.3	1.02	0.9	21.5	1.1
GBW07247a(GAu - 13a)	ng/g	50.1	0.53	0.7	50	2
GBW(E)070012a (GAu - 15a)	μg/g	0.32	0.02	0.02	0.3	0.01
GBW07807a(GAu - 16b)	μg/g	1.10	0.04	0.04	1.1	0.03
GBW07299a(GAu - 21a)	μg/g	51.8	0.65	0.8	53	2.4

本次复制样品的标准偏差大多都小于原有金标准物质的标准偏差,符合标准物质复制的要求。

4 结论

本次复制的 7 个痕量金和 3 个矿石金分析标准物质,于 2019 年被审批为国家一级标准物质,研制过程严格按照国家一级标准物质研制的技术规范。参照原批次标准物质进行侯选物样品采集及加工制备,样品的均匀性和稳定性良好。采用多家实验室联合定值的方式,利用电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收光谱法及石墨炉原子吸收光谱法等不同原理、准确可靠的分析方法完成定值测试,并建立了合理的量值溯源链,最终给出了 10 个标准物质的标准值与不确定度。本次复制标准物质的标准值与原批次相近,不确定度由均匀性、稳定性和定值三部分引起的不确定度合成,不确定度评定合理,符合标准物质复制的要求。

本系列金标准物质金的含量范围宽,跨越近 5 个数量级(0.87ng/g ~ 51.8μg/g),包括背景、中等和高等强度地球化学异常含量的痕量金和矿化、边界品位及精矿等不同品级矿石金,含量梯度设计合理,系列性好。量值准确可靠,标准偏差大多都小于原批次标准物质,适用于区域地球化学调查、矿产勘查与评价、采矿与选冶等多领域对金标准物质的需求,有效解决了金标准物质库存短缺的现状,进而可为中国区域地球化学调查、矿产勘查与评价等工作提供可靠的支撑。

5 参考文献

[1] 席立永,马金虎,戴首平,等.我国黄金矿产资源与地质勘查形势的初步分析[J].西部探矿工程,2011(1):129-131.
Xi L Y, Ma J H, Dai S P, et al. The metallogenic regularity and prospecting potential of gold in China[J]. West China Exploration Engineering, 2011(1):129-131.

[2] 陈永红,洪博,孟宪伟,等.2017-2018 年中国金分析测定的进展[J].黄金,2020,41(2):81-86.
Chen Y H, Hong B, Meng X W, et al. Progress of gold analysis and determination in China from 2017 to 2018[J]. Gold,2020,41(2):81-86.

[3] 方卫,李青,马媛,等.我国贵金属标准物质研制状况及发展趋势[J].云南冶金,2012,41(5):79-84.
Fang W, Li Q, Ma Y, et al. Research status and development trend of precious metal reference matter in China[J]. Yunnan Metallurgy,2012,41(5):79-84.

[4] 王巧云,何欣,王锐.国内外标准物质发展现状[J].化学试剂,2014(4):289-296.
Wang Q Y, He X, Wang R. Development of reference materials in China and abroad[J]. Chemical Reagents, 2014(4):289-296.

[5] 邓飞,文雪琴.化探金标准物质应用及效益分析[J].城市地理,2015(4):41-42.
Deng F, Wen X Q. Application and benefit analysis of gold standard materials in geochemical exploration[J]. Urban Geography,2015(4):41-42.

[6] 罗学辉,张勇,陈占生,等.金矿石加工及测试质量控制[J].黄金,2012,33(3):61-64.
Luo X H, Zhang Y, Chen Z S, et al. Study on the quality control of gold ore[J]. Gold,2012,33(3):61-64.

[7] 杨理勤,陈占生,李玄辉,等.金矿样品中金的粒度判定及在标准物质研制中的应用[J].贵金属,2016,37(1):63-67.
Yang L Q, Chen Z S, Li X H, et al. Determination of particle size of gold in gold ore samples and its application in the development of reference materials[J]. Precious Metals,2016,37(1):63-67.

[8] 熊英,吴邦朝,杨奎昭,等.含粗粒金矿石化学样品采集实验研究[J].黄金,2019,40(4):75-79.
Xiong Y, Wu B C, Yang Y Z, et al. Experimental study on petrochemical sample collection of coarse-grained gold deposit[J]. Gold,2019,40(4):75-79.

[9] 鄢明才,王春书.化探痕量金标准样的制备与定值[J].物探与化探,1986,3(10):233-236.
Yan M C, Wang C S. Preparation and determination of trace gold standard samples in geochemical exploration

- [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1986, 3 (10): 233 - 236.
- [10] 刘妹, 顾铁新, 鄢卫东. 高品位矿石金标准物质的研制与应用[J]. 黄金, 2017, 38(1): 80 - 83.
Liu M, Gu T X, Yan W D. Development and application of gold reference material for high grade ore[J]. Gold, 2017, 38(1): 80 - 83.
- [11] 孙伟光. 金矿地质找矿勘查技术的趋势与发展[J]. 科技创新与应用, 2021, 11(13): 150 - 152.
Sun W G. Tendency and development of prospecting technology for gold deposit geology [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2021, 11(13): 150 - 152.
- [12] Gu T X, Zhang Z, Wang C S, et al. Preparation and certification of high - grade gold ore reference materials (GAu 19 - 22) [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2010, 25(1): 153 - 158.
- [13] 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: 225 - 230.
Quan H, Han Y Z. Reference materials and their applied technology (2nd edition) [M]. Beijing: China Standard Publishing House, 2003: 225 - 230.
- [14] 王晓红, 王毅民, 高玉淑, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评价与探讨[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 735 - 741.
Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference material in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 735 - 741.
- [15] Isaac C C, Freitas C C, Silveira R A, et al. Recovering lead from cupel waste generated in gold analysis by Pb - fire assay [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 183: 771 - 776.
- [16] 申玉民, 罗治定, 郭小彪, 等. 泡塑分离富集 - 火焰原子荧光光谱法测定地球化学样品中的痕量金[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 127 - 134.
Shen Y M, Luo Z D, Guo X B, et al. Determination of trace gold in geochemical samples by flame atomic fluorescence spectrometry with PUF separation and enrichment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 127 - 134.
- [17] 杨理勤, 陈占生, 谢璐, 等. 卡林型金矿金砷成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 209 - 216.
Yang L Q, Chen Z S, Xie L, et al. Preparation of gold and arsenic certified reference materials for chemical composition analysis in carlin - type gold deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 209 - 216.
- [18] 于森. 火焰原子吸收光谱法测定含金矿石样品中金[J]. 世界有色金属, 2020(2): 134 - 136.
Yu M. Determination of gold in gold - bearing ore samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. World Nonferrous Metals, 2020(2): 134 - 136.
- [19] 王红月, 刘艳红, 薛丁帅. 氨基泡塑的合成及其应用于富集地质样品中的痕量金[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 409 - 414.
Wang H Y, Liu Y H, Xue D S. Synthesis of amino polyurethane foam and its application in trace gold enrichment in geological samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 409 - 414.
- [20] Zhao L C, Wang J G, Li X, et al. Application of inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry/mass spectrometry to phase analysis of gold in gold ores [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(2): e1801 - e1809.
- [21] Pan H J, Zhou G H, Cheng Z Z, et al. Advances in geochemical survey of mine tailings project in China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 193 - 200.
- [22] Baharun N, Ong P L, Chan C M. Minimizing matrix interferences in the analytical determination of gold[J]. Procedia Chemistry, 2015, 19: 709 - 714.
- [23] 芦新根, 陈永红, 洪博, 等. 金矿石和金精矿国家标准物质的研制[J]. 黄金, 2016, 37(2): 75 - 79.
Lu X G, Chen Y H, Hong B, et al. Development of national standard materials for gold ore and gold concentrate[J]. Gold, 2016, 37(2): 75 - 79.
- [24] 罗学辉, 李红霞, 张勇, 等. 矿石金分析结果不确定度评定的几点思考[J]. 化学分析计量, 2011, 20(4): 23 - 25.
Luo X H, Li H X, Zhang Y, et al. Some thoughts on the evaluation of uncertainty of ore gold analysis results[J]. Chemical Analysis and Metrology, 2011, 20(4): 23 - 25.
- [25] 赵可迪, 芦新根, 洪博. 不确定度评定在金矿石、金精矿铜成分分析标准物质定值中的应用[J]. 中国金属通报, 2019(11): 137 - 138.
Zhao K D, Lu X G, Hong B. Application of uncertainty evaluation in determination of standard material for copper composition analysis of gold ore and gold concentrate [J]. China Metal Bulletin, 2019(11): 137 - 138.
- [26] 杨理勤. 常量金标准物质标准值的不确定度评定方法[J]. 黄金, 2015, 36(9): 80 - 82.
Yang L Q. Uncertainty evaluation method of standard value of standard material of constant gold [J]. Gold, 2015, 36(9): 80 - 82.

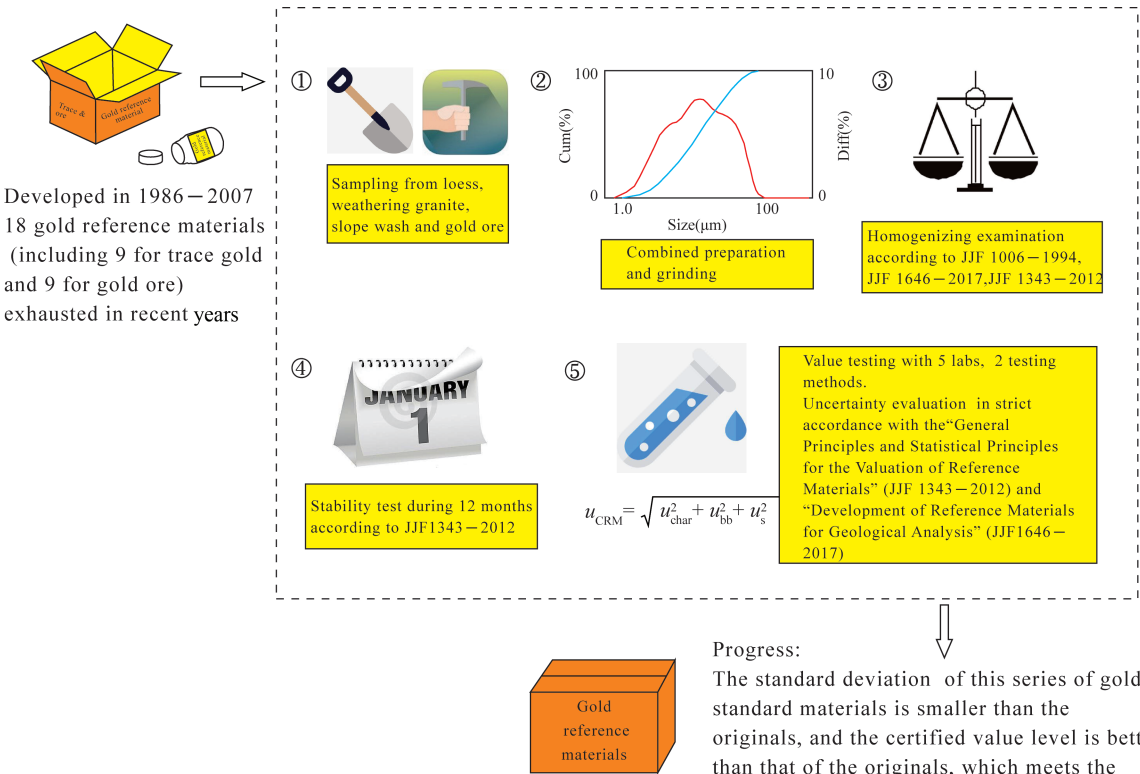
Preparation of Trace Gold and Gold Ore Reference Materials

YANG Rong¹, YIN Gang – wei^{2*}, ZHANG Ju – xia², PAN Han – jiang¹

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Science, Langfang 065000, China;
2. Hebei Geological Workers University, Shijiazhuang 050000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Seven trace gold and three ore gold geochemical reference materials were copied, and the RSD of the fixed components was less than 6% , with good standard value and uncertainty.
- (2) The uncertainty of the standard value was composed of uniformity, stability and fixed value.
- (3) The standard deviation of this series of gold reference materials was smaller than that of the original batch , and the fixed value level was better than that of the original batch , which met the requirements of reference material replication.
- (4) This series of gold standard materials covered a wide content range (0.87ng/g – 51.8μg/g) , which can effectively monitor the whole process of sample analysis in each stage of gold exploration and development.



ABSTRACT

BACKGROUND: From 1986 to 2007, different grades of trace gold certified reference materials (background grade, anomaly grade, medium grade and high grade) and mineral gold certified reference materials (mineralization grade, cutoff grade and concentrate grade) had been developed by IGGE and used for regional geochemical survey, mineral exploration and evaluation, mining and smelting. With the increase of the service life period and the consumption of recent years, most of the gold certified reference materials has been used up or almost used up. New gold standard materials need to be developed urgently.

OBJECTIVES: To develop a new gold certified reference material and compare it with the original gold certified reference material.

METHODS: The trace gold certified reference materials in 7 levels and mineral gold certified reference materials in 3 levels were prepared in strict accordance with relevant specifications. The collected candidates were sampled from different types of deposits and different matrices. The collected candidates were prepared through coarse crushing, drying, composite configuration, fine crushing, sieving, blending and other steps. After the particle size inspection, the cumulative content of the sample with a particle size of $0.74\mu\text{m}$ reached more than 99%, which met the requirements of the specifications. 25 bottle samples of each grade were randomly selected. Homogeneity testing was carried out by ICP – MS, FAAS and GFAAS.

RESULTS: The relative standard deviation (RSD) was less than 10%, and the F values of the variance test were less than the one – tailed critical value $F_{0.05(24,25)}$ of 1.98, indicating that the sample uniformity was good. During the one – year investigation period, no significant changes in statistical significance were found in the fixed value components, which proved that the stability of the sample was good. Five highly experienced and skilled laboratories in geology gold samples testing in CHN were invited to evaluate the gold certified reference materials by classically reliable analytical methods. The original data conformed to the normal distribution after statistical inspection and the suspicious values were eliminated. The arithmetic mean was used as the standard value, and the uncertainty was evaluated in detail, in accordance with the latest specifications. The certified value of the copied standard material was accurate and reliable, and the uncertainty was reasonable. It was approved as a national first – level standard material in 2019. Compared with the original batch, the certified values of the two batches were basically the same, and the standard deviation of the fixed value data showed a shrinking trend, which met the requirements for copying standard materials.

CONCLUSIONS: This series of gold standard materials has a wide content range, and meets the value comparison and analysis monitoring of different content levels. Moreover, it has good applicability, and meets the needs of geological and mineral research, regional geochemical investigation, gold mine exploration and evaluation.

KEY WORDS: certified reference materials; trace gold; gold ore; replication; inductively coupled plasma – mass spectrometry; atomic absorption spectrometry