

刘妹, 顾铁新, 潘含江, 等. 泛滥平原沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 558 - 571.

LIU Mei, GU Tie-xin, PAN Han-jiang, et al. Preparation of Seven Reference Materials for Floodplain Sediments[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 558 - 571.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201801080002]

## 泛滥平原沉积物标准物质研制

刘妹, 顾铁新, 潘含江, 孙彬彬, 黄宏库, 杨榕, 鄢卫东

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 自然资源部地球化学探测技术重点实验室,  
河北 廊坊 065000)

**摘要:** 泛滥平原沉积物能代表流域内元素的平均分布规律并具有普遍的适用性, 是地球化学填图工作的重要介质。目前国际上尚无泛滥平原沉积物标准物质, 国外相似标准物质的研制注重于环境方面, 定值成分较少; 我国同类的土壤和水系沉积物标准物质受限于不同工作需要, 研制目的各不相同, 且多数标准物质不足。为满足需求, 本文研制了长江流域、赣江流域、汉水流域、淮河流域、黄河流域、海河流域、黑龙江流域共7个泛滥平原沉积物国家一级标准物质(编号为 GBW07385 ~ GBW07391)。此系列标准物质采用 X 射线荧光光谱压片法测试了 26 种成分, 主量成分的 RSD 小于 1%, 微量元素的 RSD 约为 2%, 所有成分的 RSD 均小于 7%, 方差检验的  $F$  值均小于临界值  $F_{0.05(24,25)} = 1.96$ , 表明样品的均匀性良好。在 23 个月的考察期内, 检验的 24 种成分未发现统计学意义的明显变化, 证明样品的稳定性良好。由全国 13 家实验室采用不同原理的、可靠的多种分析方法共同完成了 73 种元素和化合物共 511 个特性成分的定值测试, 除 GBW07386 和 GBW07388 的  $\text{CO}_2$  未能赋值外, 其余 494 个特性成分给出了认定值与不确定度, 15 个特性成分给出了参考值, 是我国同类标准物质定值最为齐全的一个系列。该系列标准物质代表了各自流域元素的背景含量, 适用于多目标地球化学调查、土地质量地球化学调查等样品的分析质量监控, 亦可用作环境、农业等领域相关样品测试的量值和质量监控标准。

**关键词:** 标准物质; 泛滥平原沉积物; 质量监控

**要点:**

(1) 研制了 7 种泛滥平原沉积物成分分析标准物质。

(2) 泛滥平原沉积物标准物质定值成分达 73 种。

(3) 认证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。

(4) 泛滥平原沉积物分别代表了长江流域、赣江流域、汉水流域、淮河流域、黄河流域、海河流域、黑龙江流域元素的背景含量。

**中图分类号:** TQ421.31

**文献标识码:** A

采集具有代表性的岩石、土壤、水系沉积物等天然物质, 通过分析测量获取准确、可靠的元素含量, 从而研究元素地球化学分布特征, 是地球化学勘查的主要手段。而样品的分析测试过程, 离不开地球化学标准物质的使用。我国从 20 世纪 70 年代后期实施区域化探扫面计划以来, 据不完全统计, 90% 以上的贵金属和有色金属矿产均是依据区域化探成果

发现的<sup>[1-4]</sup>。该成果取得的关键技术之一即是研制并使用了系列标准物质来监控分析的准确度和各分析批次的质量<sup>[5-10]</sup>。2002 年谢学锦院士和叶家瑜教授又提出采用“图形相似性”<sup>[11-15]</sup>的方法来监控实验室分析质量, 该方案因获得良好效果而逐渐在全国各种尺度地球化学调查工作中广泛应用。近年来, 由于各类地质、地球化学调查评价工作的“爆发

收稿日期: 2018-01-08; 修回日期: 2018-03-30; 接受日期: 2018-06-11

基金项目: 中国地质调查局地质调查工作项目“地质矿产实验测试标准物质研制”(12120113022700)

作者简介: 刘妹, 硕士, 高级工程师, 从事地球化学标准物质研制与质量监控研究。E-mail: liumei1009@163.com。

式”开展,消耗了大量的土壤和水系沉积物国家一级标准物质<sup>[16]</sup>,目前,可用于支撑该方案实施的相关标准物质凸显不足。

国际上美国、比利时、英国等国家研制了几个河口和河流沉积物标准物质(表1),定值成分均较少,多为重金属元素。其他的土壤和沉积物类标准物质的研制注重于环境方面,多为水系沉积物、海洋沉积物、湖积物、污染土壤、农业种植土中的有机污染物、重金属元素与放射性元素等成分标准物质,定值成分均较少<sup>[17]</sup>。我国已有的土壤和水系沉积物国家一级标准物质主要代表了某个特定的地球化学景观区,或某个特定地质背景及某个矿区,在几大平原区没有特定的标准物质<sup>[10,18]</sup>。

泛滥平原沉积物能代表流域内元素的平均分布情况,适宜作为超低密度地球化学填图工作的采样介质<sup>[19-20]</sup>,同时,泛滥平原沉积物也是我国各大平原主要农耕区土壤的成土母质。为此,采集泛滥平原沉积物作为候选物,研制系列标准物质,有助于满足区域地球化学调查等相关工作的样品分析质量监控需求。

为配合全国多目标地球化学调查和土地质量地球化学调查,本文选择在我国7个大流域河口采集泛滥平原沉积物,按照国家一级标准物质研制的相关标准和规范要求,研制了7个标准物质,定值成分73种,可以满足地质矿产、生态环境、农业等行业标准相关规范的分析要求。

## 1 候选物的采集与制备

### 1.1 样品采集

在我国代表性的主干河系河口或近河口采集了

7个代表不同流域地球化学特征的、反映流域背景含量的泛滥平原沉积物,分别为:长江流域、赣江流域、汉水流域、淮河流域、黄河流域、海河流域及黑龙江流域。

样品采集时避开人为填土及工业污染源,选择自然沉积的河口或近河口的泛滥平原沉积物。采集的样品用带内衬的编织袋双层系口包装,用记号笔正反两面、双层标记样品采集具体位置,记录样品的采集位置、性质等信息,每个样品的包装袋上按采集顺序标记编号,确保样品采集标识清晰。7个样品的采样信息概述如下。

GSS-29:长江流域泛滥平原沉积物,反映长江流域土壤背景。样品采自上海市崇明岛西北侧,具体位于新海镇北沿公路北侧农田内(旱地),周边大面积耕地(旱地)分布。样品为灰黄色粉砂质壤土,土壤成熟度较好,粉砂质含量较高。

GSS-30:赣江流域泛滥平原沉积物,反映赣江流域土壤背景。样品采自江西省南昌市扬子洲乡前蔡村,具体位于前蔡村西的蔬菜地边,土壤未经人为扰动。土质为亚黏土,粒度相对较细。

GSS-31:汉水流域泛滥平原沉积物,反映华中一带汉水流域土壤背景。样品采自湖北省汉川市,汉江北岸,具体位于新河镇韩家倒口村,汉江大坝附近的麦田中。样品为亚黏土,有机质相对较高,颜色为灰黑色。

GSS-32:淮河流域泛滥平原沉积物,反映淮河流域土壤背景。样品采自安徽省蚌埠市东,淮河南岸,具体位于滁州市凤阳县吴窑村。样品为黏土状,粒度很细,颜色为灰黑色。

GSS-33:黄河流域泛滥平原沉积物,反映黄河

表1 国内外同类沉积物标准物质的研制情况

Table 1 Development of similar sediment reference materials in the world

标准物质编号 CRM No.	名称 Matrix	定值(参考值)指标 Component	产地 Country	研制年份 Year
SRM1646a	河口沉积物 Estuarine sediment	Al, Ca, Fe, Mg, P, As, Cd, Co, Pb, Mn, Hg, V, Zn, K, Si, Na, S, Ti, Sb, Be, Ce, Cr, Cu, Ga, Li, Mo, Rb, Sc, Se, Sn, Tl, Th, Ba, La, Nd, Ni, Sr, U(共38项)	美国 America	1995
BCR-667	河口沉积物 Estuarine sediment	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Yb, Th, U, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ta, Zn(共31项)	比利时 Belgium	1999
BCR-277R	河口沉积物 Estuarine sediment	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Se, Sn(共10项)	比利时 Belgium	2006
LGC6187	河流沉积物 River sediment	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Sn, V, Zn(共13项)	英国 England	2000
LGC6189	河流沉积物 River sediment	As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Ba, Se(共11项)	英国 England	2005
ERM-CC020	河流沉积物 River sediment	As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, V, Zn, Si, Al, Ca, Fe, K, Mg(共16项)	德国 Germany	2012

流域土壤背景。样品采自山东省滨州市,具体位于滨州市南宋黄村边一土坑内。沉积物具有分层韵律,上部为黄沙,中间夹有黑色黏土层。

GSS-34:海河流域泛滥平原沉积物,反映海河流域土壤背景。样品采自天津市塘沽区,具体位于塘沽西于庄子村,滨海大桥下一鱼塘边。样品为亚黏土,样品粒度较细,黏土成分较高,胶结成块状。

GSS-35:黑龙江流域泛滥平原沉积物,反映黑龙江流域土壤背景。样品采自黑龙江省肇东市,具体位于肇东东北部农田区的玉米地边。样品呈黑色,质地疏松,粒度较细,黏土成分高,部分胶结成块状。

## 1.2 样品制备

样品在室内洁净处晾干,拾出草根等杂物,用木槌敲碎较大块状物。再用球磨机粗碎(加少许高铝瓷球石粉碎1~2h),过1mm尼龙筛,弃去筛上杂物。筛下样品在烘箱内105℃烘24h,去负水、灭活。置入高铝瓷球磨机细碎至样品粒度小于0.074mm占99%以上<sup>[21]</sup>。混匀,出料,分装,样品密封储存于阴凉处(温度控制在25℃左右)。

## 2 候选物均匀性和稳定性检验

### 2.1 均匀性检验

国家计量技术规范《一级标准物质》(JJG1006—94)、《标准物质研制(生产)机构通用要求》(JJF1342—2012)及《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF1343—2012)均指出,对具有多种特性的标准物质,当难以做到对所有特性的均匀性都进行评估时,应选择有代表性和不易均匀的特性做均匀性评估;新发布的国家计量技术规范《地质分析标准物质的研制》(JJF1646—2017)对未检特性指出,可依据其浓度和元素的地球化学性质参照已检验的特性引入不确定度,要求检测的特性数量 $p$ 满足:当 $M \leq 15$ 时, $p = M$ ;当 $15 < M \leq 45$ 时, $15 \leq p \leq M$ ;当 $M > 45$ 时, $\frac{1}{3}M \leq p \leq M$ ( $M$ 为待测特性数量)。本文参照上述相关要求,从分装的最小包装单元中随机抽取25瓶,每瓶分取两份,用X射线荧光光谱(WD-XRF)压片法<sup>[22-24]</sup>对不同含量、不同性质,且测试精度相对较高的26种代表性成分进行了分析测试。

检验成分的选择依据以下三个原则选取:①选择相对不易均匀的代表性成分进行检验;②考虑元素含量范围,选择测试精度相对较高的代表性成分;③依据JJF1646—2017要求,检验数量应大于三分之一待测特性。依据上述三个原则选择的26

种成分分别为:As、Ba、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、S、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O。其中:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代表污染成分(样品加工制备使用高铝瓷球磨机,主要污染元素为Al);Ba、Cr、Y、Zr代表易形成独立矿物的痕量元素,属不易均匀的成分;SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O代表主量成分;其余代表微量成分。

按照JJF1343—2012要求,采用单因素方差分析法进行均匀性评估。7个候选物的均匀性检验结果见表2。由表中各参数可见,所有样品方差检验的 $F$ 值均小于列表临界值 $F_{0.05(24,25)} = 1.96$ ,所有元素的相对标准偏差(RSD)均小于7%,如主量成分SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O的RSD均小于1%,微量元素Ba、Cr、Cu、Ga、Nb、Ni、Pb、Rb、S、Sr、V、Y、Zn、Zr的RSD为2%左右,As和Th的RSD在3%~7%之间。表明样品均匀性良好,符合标准物质的要求。依据JJF1343—2012,计算各成分均匀性引入的不确定度分量( $u_{ub}$ )。

### 2.2 稳定性检验

依据JJG1006—94和JJF1646—2017的要求,从2013年9月至2015年8月,先密后疏地安排了4个时间点的稳定性测试,每一时间点均重复4次测定。检验成分为As、Bi、Br、Co、Cl、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Sr、Zr、Zn、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、Na<sub>2</sub>O、MgO、Corg(有机碳)共24项,其中Hg、As、Cl、Br和Corg属于相对易挥发元素和易变成分,SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、Na<sub>2</sub>O、MgO代表了主量成分,其余代表了微量成分。选择精密度和灵敏度较高并适用于上述元素测试需求的WD-XRF法、原子荧光光谱法(AFS)和电感耦合等离子体发射光谱与质谱法(ICP-OES/MS)进行测试,检验结果见表3。

检验的原始数据按照JJF1343—2012中规定的趋势分析法进行结果判断。统计计算结果显示拟合直线斜率 $b_1$ 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$ ,因而未观测到不稳定性。这表明在23个月的考察期内,7个候选物的稳定性满足要求。依据JJF1343—2012,计算各元素稳定性引入的不确定度分量( $u_s$ ),计算公式为: $u_s = s(b_1) \cdot t$ (式中 $t = 23$ )。

## 3 候选物定值

### 3.1 定值成分与测试方法

本文研制的7个标准物质属基础地球化学标准物质,定值成分包括主量、次量成分及除惰性气体、不稳定元素和贵金属元素外的绝大部分微量和痕量元素,共计73种:Ag、As、B、Ba、Be、Bi、Br、Cd、Cl、

表 2 均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity test results of candidates

样品编号 Sample	参数 Parameter	As	Ba	Cr	Cu	Ga	Mn	Nb	Ni	P	Pb	Rb	S	Sr
GSS-29	$\bar{X}$	9.6	493	79.9	36.0	19.1	747	19.5	38.7	1074	34.2	104	255	132
	RSD(%)	3.68	1.78	1.20	2.63	2.39	0.51	2.24	1.96	0.89	2.79	1.24	1.22	1.69
	F	0.70	1.23	0.68	1.67	1.10	1.84	0.81	1.28	1.59	1.47	1.86	1.47	1.79
	$u_{bb}$	0.14	2.9	0.39	0.48	0.10	2.1	0.17	0.27	4.6	0.42	0.71	1.4	1.2
GSS-30	$\bar{X}$	10.3	460	49.6	26.3	22.7	331	12.6	20.3	1087	46.6	190	238	54.0
	RSD(%)	3.98	1.43	1.78	2.49	1.77	0.56	3.73	2.55	0.48	2.07	0.62	0.59	2.59
	F	1.54	0.66	0.70	1.67	1.35	1.19	0.56	1.61	1.95	1.11	0.60	1.18	1.21
	$u_{bb}$	0.19	2.7	0.36	0.33	0.16	0.6	0.20	0.25	3.0	0.22	0.5	0.4	0.44
GSS-31	$\bar{X}$	14.3	703	69.7	36.1	20.3	792	17.5	39.5	985	30.4	115	182	138
	RSD(%)	4.32	1.61	2.08	3.36	2.42	0.89	2.32	2.39	0.67	3.88	1.46	1.69	1.43
	F	1.47	0.94	0.79	0.97	1.28	0.83	0.82	0.80	1.02	1.79	0.64	0.72	0.78
	$u_{bb}$	0.27	4.3	0.58	0.46	0.17	2.8	0.16	0.37	0.67	0.63	0.70	1.2	0.78
GSS-32	$\bar{X}$	14.3	562	78.6	26.8	20.0	815	17.1	37.3	285	27.5	107	59.6	115
	RSD(%)	3.06	1.31	1.43	2.29	2.13	0.48	2.8	2.02	1.94	3.13	0.87	1.77	0.93
	F	1.39	0.80	1.48	1.58	1.02	0.88	0.78	1.15	1.72	1.01	1.92	1.25	1.61
	$u_{bb}$	0.18	2.9	0.49	0.29	0.05	1.5	0.19	0.20	2.8	0.06	0.5	0.35	0.5
GSS-33	$\bar{X}$	13.5	486	66.0	25.5	17.4	644	14.4	32.5	644	23.8	97.9	275	200
	RSD(%)	3.17	1.33	2.11	2.57	2.96	0.51	2.74	2.22	0.55	3.82	0.81	0.85	0.81
	F	0.68	1.08	0.30	1.86	1.36	1.21	0.62	0.97	1.76	1.19	1.39	1.77	1.86
	$u_{bb}$	0.18	1.2	0.64	0.36	0.20	1.0	0.16	0.27	1.9	0.27	0.32	1.2	0.9
GSS-34	$\bar{X}$	13.7	538	75.7	32.7	20.9	769	14.9	39.0	608	27.9	110	464	200
	RSD(%)	3.73	1.67	2.05	1.92	2.37	0.69	1.89	2.06	0.64	3.19	0.60	0.71	0.56
	F	0.78	1.65	0.85	1.23	1.54	1.12	0.57	1.51	0.84	1.27	0.73	1.78	0.68
	$u_{bb}$	0.20	4.4	0.61	0.20	0.23	1.3	0.12	0.36	1.5	0.31	0.27	1.75	0.46
GSS-35	$\bar{X}$	11.7	499	47.5	20.3	17.3	607	14.1	27.7	687	25.4	98.7	254	255
	RSD(%)	4.05	2.05	4.24	4.31	3.08	0.95	3.07	3.0	1.18	3.65	1.38	2.06	1.47
	F	0.98	0.98	1.74	0.83	0.83	0.86	1.52	0.62	1.25	1.62	1.33	1.21	1.42
	$u_{bb}$	0.18	3.9	1.05	0.34	0.21	2.2	0.20	0.35	2.7	0.45	0.51	1.6	1.6

样品编号 Sample	参数 Parameter	Th	Ti	V	Y	Zn	Zr	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
GSS-29	$\bar{X}$	13.7	5280	103.1	28.9	99.2	235	62.32	12.86	5.46	2.11	2.97	1.19	2.23
	RSD(%)	4.03	0.46	1.53	1.97	0.94	1.48	0.24	0.70	0.24	0.47	0.50	0.66	0.54
	F	1.74	1.21	1.86	1.55	1.62	1.64	1.34	1.93	1.61	1.74	1.57	1.21	1.31
	$u_{bb}$	0.29	7.4	0.87	0.26	0.46	1.72	0.058	0.051	0.006	0.005	0.007	0.002	0.004
GSS-30	$\bar{X}$	22.9	3853	66.8	35.9	95.8	291	68.70	15.32	3.78	0.63	0.32	0.41	2.96
	RSD(%)	2.32	0.52	2.17	1.15	0.72	1.23	0.24	0.42	0.18	0.77	0.62	0.74	0.34
	F	1.27	0.69	1.59	1.10	1.32	0.55	1.56	1.79	1.82	1.36	0.96	0.83	1.52
	$u_{bb}$	0.18	8.1	0.69	0.09	0.26	1.5	0.077	0.034	0.004	0.0019	0.001	0.001	0.005
GSS-31	$\bar{X}$	13.3	4468	117	31.3	104.5	245	60.76	14.57	5.48	2.04	1.83	1.21	2.33
	RSD(%)	5.02	0.8	1.86	2.02	1.63	1.51	0.65	0.29	0.81	0.42	0.57	0.55	0.5
	F	1.01	0.75	1.10	1.01	0.89	0.65	0.77	1.50	0.82	1.16	0.64	1.04	0.64
	$u_{bb}$	0.03	14.4	0.5	0.05	0.66	1.53	0.157	0.019	0.018	0.002	0.004	0.001	0.005
GSS-32	$\bar{X}$	13.8	4526	95.6	29.0	63.3	270	66.31	14.32	5.47	1.30	1.00	1.04	1.99
	RSD(%)	3.32	0.47	1.74	1.39	1.15	1.18	0.43	0.42	0.26	0.75	0.57	0.59	0.48
	F	0.72	1.41	1.34	1.26	1.00	1.68	1.44	1.49	1.34	1.81	0.89	1.64	1.61
	$u_{bb}$	0.18	8.8	0.63	0.14	0.27	1.61	0.122	0.027	0.005	0.005	0.002	0.003	0.005
GSS-33	$\bar{X}$	12.6	3625	81.4	27.3	70.5	219.5	56.70	12.34	4.61	2.40	6.49	1.42	2.31
	RSD(%)	4.15	0.54	1.7	1.39	0.92	0.92	0.27	0.35	0.35	0.6	0.59	0.44	0.41
	F	0.85	1.85	1.63	1.26	1.75	1.27	1.80	1.60	1.21	1.90	1.53	1.77	1.63
	$u_{bb}$	0.20	10.8	0.68	0.13	0.34	0.699	0.082	0.021	0.005	0.008	0.018	0.003	0.005
GSS-34	$\bar{X}$	11.6	3878	94.9	27.2	88.8	176	55.56	13.90	5.96	2.78	5.63	1.36	2.60
	RSD(%)	4.93	0.63	1.55	1.33	0.88	1.42	0.47	0.49	0.33	0.39	0.61	0.57	0.49
	F	1.19	1.74	0.79	1.39	0.70	1.06	1.88	1.39	1.12	1.12	1.32	1.81	1.40
	$u_{bb}$	0.17	12.8	0.58	0.15	0.32	0.4	0.144	0.028	0.005	0.003	0.013	0.004	0.005
GSS-35	$\bar{X}$	11.5	3691	71.1	27.3	59.9	384	52.89	12.91	3.64	1.61	5.35	1.67	2.05
	RSD(%)	6.93	1.02	3.53	2.84	1.93	1.92	0.78	0.47	0.98	0.80	0.63	0.86	0.48
	F	0.82	0.98	1.42	1.03	1.77	1.65	0.98	1.27	0.87	1.75	1.57	1.38	1.64
	$u_{bb}$	0.31	14.2	1.05	0.09	0.61	3.7	0.16	0.021	0.014	0.007	0.016	0.006	0.005

注: As、Ba、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、S、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr 的质量分数为 10<sup>-6</sup>; SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 的质量分数为 10<sup>-2</sup>。

表3 稳定性检验结果

Table 3 Stability test results of candidates

样品编号 Sample	参数 Parameter	As	Bi	Br	Cl	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	P
GSS-29	$\bar{X}$	9.25	0.36	6.96	106.1	16.10	79.98	35.19	0.14	762	0.69	38.35	1101
	$b_1$	-0.0067	-0.0009	-0.0025	-0.102	-0.0017	0.085	-0.0066	0.0001	-0.098	-0.0038	0.011	2.95
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0545	0.0036	0.0589	0.496	0.0405	0.418	0.0989	0.0012	0.924	0.0045	0.095	3.53
	$u_s$	0.29	0.019	0.31	2.65	0.22	2.24	0.53	0.006	4.9	0.024	0.51	18.9
GSS-30	$\bar{X}$	10.01	1.20	1.58	60.8	9.61	51.11	26.30	0.093	350	0.93	19.54	1107
	$b_1$	-0.0211	-0.0016	-0.0097	0.043	-0.0141	0.069	-0.0065	-0.0001	0.262	-0.0018	0.030	3.81
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0386	0.0072	0.0241	0.774	0.1270	0.240	0.0950	0.0004	1.124	0.0044	0.121	5.97
	$u_s$	0.21	0.039	0.13	4.14	0.68	1.28	0.51	0.0023	6.0	0.023	0.65	31.9
GSS-31	$\bar{X}$	13.16	0.65	2.79	64.7	16.94	82.44	36.46	0.083	902	1.12	40.58	959
	$b_1$	0.0099	-0.0008	-0.0130	0.073	0.0069	0.036	-0.0405	-0.0001	0.275	-0.0004	0.001	1.71
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0881	0.0024	0.0391	0.328	0.0408	0.098	0.1263	0.0006	0.925	0.0065	0.208	3.66
	$u_s$	0.47	0.013	0.21	1.76	0.22	0.53	0.68	0.0032	5.0	0.035	1.11	19.6
GSS-32	$\bar{X}$	12.73	0.33	2.66	34.1	16.81	78.92	26.69	0.027	845	0.39	37.02	290
	$b_1$	-0.0117	-0.0006	0.0080	0.008	-0.0008	-0.030	0.0202	0.0000	-0.154	-0.0006	0.029	-0.03
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0259	0.0037	0.0294	0.320	0.0024	0.160	0.1083	0.0001	0.648	0.0025	0.138	2.77
	$u_s$	0.14	0.020	0.16	1.71	0.01	0.85	0.58	0.0004	3.5	0.013	0.74	14.8
GSS-33	$\bar{X}$	13.92	0.33	2.23	285	13.12	68.06	24.93	0.020	666	0.71	32.10	658
	$b_1$	0.0289	-0.0008	0.0009	-0.130	-0.0265	-0.101	-0.0223	0.0000	0.412	-0.0003	-0.009	0.78
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0865	0.0025	0.0260	0.246	0.0467	0.199	0.0641	0.0002	0.905	0.0037	0.041	2.28
	$u_s$	0.46	0.013	0.14	1.32	0.25	1.06	0.34	0.0010	4.8	0.020	0.22	12.2
GSS-34	$\bar{X}$	13.97	0.36	11.29	912	15.65	76.41	31.70	0.052	779	1.00	37.57	623
	$b_1$	0.0304	0.0016	-0.0033	-0.063	-0.0057	-0.011	0.0593	-0.0001	-0.136	0.0008	0.026	0.89
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.1011	0.0028	0.1229	0.468	0.0304	0.208	0.0914	0.0004	1.120	0.0063	0.039	1.45
	$u_s$	0.54	0.015	0.66	2.50	0.16	1.11	0.49	0.0020	6.0	0.034	0.21	7.7
GSS-35	$\bar{X}$	9.11	0.30	12.26	52.4	12.21	55.51	21.47	0.043	705	0.51	27.28	655
	$b_1$	0.0006	0.0003	-0.0146	0.126	-0.0071	0.012	0.0400	0.0000	0.252	0.0000	0.004	2.26
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.0197	0.0034	0.1038	0.439	0.0198	0.279	0.1089	0.0002	1.271	0.0030	0.074	4.33
	$u_s$	0.11	0.018	0.56	2.35	0.11	1.49	0.58	0.0013	6.8	0.016	0.40	23.2

(续表3)

样品编号 Sample	参数 Parameter	Pb	Sr	Zn	Zr	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Corg
GSS-29	$\bar{X}$	32.58	131	96.3	234	63.62	13.21	5.47	2.15	3.11	1.33	2.32	1.11
	$b_1$	-0.051	0.149	0.014	-0.065	0.0131	0.0047	0.0025	-0.0028	-0.0014	-0.0012	0.0012	0.0004
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.171	0.347	0.306	0.959	0.0351	0.0202	0.0130	0.0078	0.0093	0.0078	0.0077	0.0075
	$u_s$	0.92	1.86	1.64	5.13	0.19	0.11	0.070	0.041	0.050	0.041	0.041	0.040
GSS-30	$\bar{X}$	43.00	53	91.4	286	68.98	15.20	3.80	0.72	0.32	0.41	3.07	1.03
	$b_1$	0.057	-0.169	0.080	-0.435	-0.0191	-0.0015	-0.0023	-0.0014	0.0000	0.0013	0.0009	0.0013
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.270	0.316	0.261	0.339	0.0531	0.0306	0.0139	0.0027	0.0014	0.0024	0.0069	0.0057
	$u_s$	1.45	1.69	1.40	1.81	0.28	0.16	0.074	0.015	0.0076	0.013	0.037	0.031
GSS-31	$\bar{X}$	27.67	135	103.3	238	62.94	14.74	5.90	2.16	2.09	1.45	2.68	1.01
	$b_1$	-0.060	0.075	-0.060	-0.399	0.0052	0.0019	0.0004	-0.0016	-0.0010	0.0001	0.0020	0.0015
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.141	0.331	0.179	0.760	0.0417	0.0398	0.0087	0.0060	0.0105	0.0080	0.0112	0.0032
	$u_s$	0.76	1.77	0.96	4.06	0.22	0.21	0.046	0.032	0.056	0.043	0.060	0.017
GSS-32	$\bar{X}$	25.63	115	61.9	268	67.18	14.47	5.50	1.37	1.09	1.28	2.04	0.29
	$b_1$	-0.048	0.218	-0.057	-0.264	0.0163	-0.0087	0.0008	-0.0029	0.0022	-0.0011	-0.0014	-0.00002
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.175	0.328	0.353	0.813	0.0824	0.0113	0.0053	0.0088	0.0037	0.0053	0.0064	0.0057
	$u_s$	0.94	1.75	1.89	4.35	0.44	0.06	0.029	0.047	0.0196	0.028	0.034	0.031
GSS-33	$\bar{X}$	21.43	201	68.7	222	59.64	12.63	4.71	2.32	6.88	1.60	2.40	0.42
	$b_1$	-0.037	-0.149	-0.043	-0.103	0.0049	0.0031	-0.0002	0.0026	-0.0021	0.00003	0.0011	-0.0007
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.114	0.772	0.320	0.792	0.0422	0.0262	0.0018	0.0094	0.0187	0.0108	0.0108	0.0036
	$u_s$	0.61	4.13	1.71	4.24	0.23	0.14	0.010	0.050	0.0998	0.058	0.058	0.019
GSS-34	$\bar{X}$	25.13	203	85.5	179	56.41	14.48	5.76	2.71	5.68	1.57	2.68	0.82
	$b_1$	0.001	-0.043	0.063	-0.154	0.0144	-0.0001	-0.0021	0.0055	-0.0058	0.0004	0.0021	-0.0002
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.123	0.764	0.284	0.580	0.0337	0.0278	0.0158	0.0064	0.0344	0.0068	0.0184	0.0048
	$u_s$	0.66	4.09	1.52	3.10	0.18	0.15	0.084	0.034	0.184	0.036	0.098	0.026
GSS-35	$\bar{X}$	21.92	257	59.9	379	59.46	12.92	4.05	1.60	5.80	1.85	2.38	1.98
	$b_1$	-0.026	-0.147	-0.079	-1.251	0.0013	-0.0069	-0.0043	-0.0016	0.0046	0.0022	0.0005	0.0011
	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	0.140	0.866	0.243	0.640	0.0602	0.0275	0.0132	0.0096	0.0180	0.0115	0.0089	0.0110
	$u_s$	0.75	4.63	1.30	3.42	0.32	0.15	0.071	0.051	0.096	0.062	0.048	0.059

注: As, Bi, Br, Co, Cl, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, Zn 的质量分数为  $10^{-6}$ ; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, Corg 的质量分数为  $10^{-2}$ 。

Co、Cr、Cs、Cu、F、Ga、Ge、Hg、Hf、I、In、Li、Mn、Mo、N、Nb、Ni、P、Pb、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn、Zr、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、FeO、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub>、Corg、TC(总碳)、LOI(烧失量)及Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb。

标准物质的定值测试由不同部门13家单位的实验室(表4)合作完成,这些实验室具有国家计量认证资格、拥有先进仪器设备和强大技术实力,并多次承担了相似标准物质的定值测试<sup>[16,25-28]</sup>。定值测试方法的选择以准确度优先,主成分以经典化学法为主,如SiO<sub>2</sub>以重量法为主,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等以容量法为主;微量元素的分析采用准确度高、受基体影响小和干扰少的多元素分析方法,如中子活化法<sup>[29]</sup>、ICP-OES/MS法。每一成分的测试力求采用不同的试样前处理方法和不同原理的测定方法,各方法测试结果相互核验,保证方法之间没有较大的系统误差,进而保证定值结果的可靠性。

表4 定值测试协作单位

Table 4 Collaboration laboratories of certified analysis

序号	单位名称	序号	单位名称
1	吉林省地质科学研究所	8	安徽省地质实验研究所
2	中国原子能科学研究院	9	四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心
3	陕西省地质矿产实验研究所	10	河南省岩石矿物测试中心
4	辽宁省地质矿产研究院	11	山西省岩矿测试应用研究所
5	湖北省地质实验研究所	12	中国科学院上海硅酸盐研究所
6	国家地质实验测试中心	13	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
7	福建省地质测试研究中心		

本系列泛滥平原沉积物标准物质73种定值成分所采用的分析方法(含分解方法和测定方法)见表5,除FeO、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>、LOI、F、Hg、Cs、Ta、In及部分稀土元素外,每种成分的分解与富集方法及测定方法均在两种以上。FeO的测试采用重铬酸钾容量法;H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>和LOI的测试采用重量法;F的测试采用离子选择电极法;Hg的测试采用氢化物发生原子荧光光谱法;Cs、Ta、In及部分稀土元素的测定采用ICP-MS法。试样的分解除Cs外都采用了不同的处理方法,Ta和稀土元素采用了酸溶和碱熔两种系统进行试样前处理。

### 3.2 数据统计处理

#### 3.2.1 数据统计处理原则

7个标准物质73种成分,13家实验室分别对每一成分提交4个重复测试的原始数据,个别实验室对个别元素提交了两种不同测试方法的分析数据。对所有测试原始数据,按如下原则进行汇总处理与统计计算。

(1)计算各家提交的4次原始数据的平均值与标准偏差,汇总13家实验室的平均值数据组,按元素统一计量单位,从技术上按如下内容进行审核和分析。

①审核测试方法是否符合要求,剔除方法原理上有明显缺陷的数据组,或提请测试单位选用可靠方法重新测试。

②剔除粗大误差的测定原始数据,重新计算平均值。

③剔除测试精度差(测试标准偏差明显超过测试方法正常误差范围)的个别实验室平均值数据。

④复核或剔除有明显系统偏倚的数据组。

(2)以实验室(及方法)平均值数据为基本单元,按元素汇总分析数据相关信息,包括实验室(方法)平均值、标准偏差、测定次数、前处理方法与测试方法、分析实验室编号。以此为基础,参照规范JJF1343—2012的要求进行数据的统计处理。

#### 3.2.2 数据统计处理

以Grubb's法检验剔除离群数据,经检验7个标准物质共收到5746个实验室(方法)平均值数据,其中68个平均值数据为离群剔除值,剔除率为1.18%。

以Shapiro-Wilk法进行数据的正态性检验,经检验,绝大多数元素和成分的数据子集为正态分布,有8个特性成分的数据集为偏态分布,分别为:GSS-30的Na<sub>2</sub>O,GSS-32的Se,GSS-33的SiO<sub>2</sub>,GSS-34的Bi、La和GSS-35的Hg、Zn、MgO。

### 3.3 认定值的确定

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<sup>[30]</sup>。当满足以下条件时最佳估计值确定为认定值,不满足条件者定为参考值。

(1)参与统计计算的实验室平均值数据组数不少于6组;有不同原理的分析方法相互核验,数据一致性良好。

(2)测试方法单一时(该分析方法为绝对法或为目前最好的分析方法),参与统计计算的实验室平均值数据组数不少于8组。

表5 GSS-29~GSS-35中元素定值采用的样品分解方法和分析测试方法

Table 5 Sample decomposition methods and analytical methods used for the certification from GSS-29 to GSS-35

成分 Component	样品分解方法 Decomposition method	分析测试方法 Analytical method	成分 Component	样品分解方法 Decomposition method	分析测试方法 Analytical method
Ag	DP, DA, DF	AES, ICP-MS, AAS	Pr	DF, DFC, FU	ICP-MS, ICP-OES
As	DA, DP, DFC	AFS, ICP-MS, XRF, INAA	Rb	DP, DF, DFC	XRF, ICP-MS
B	DP, DFC	AES, ICP-OES	S	COB, DP	VOL, IR
Ba	DF, DP, DFC	ICP-MS, XRF, INAA	Sb	DA, DF, DFC	AFS, ICP-MS
Be	DF, DFC	ICP-OES, ICP-MS	Sc	DF, DP, DFC	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Bi	DA, DF, DFC	ICP-MS, AFS	Se	DF, DMA, FU	AFS
Br	DP, FUP, FU	XRF, ICP-MS, IC	Sm	DF, DFC, FU, DP DP	ICP-MS, INAA
Cd	DF, DA	ICP-MS, GFAAS	Sn	DP, DFC	AES, ICP-MS
Ce	DF, DFC, FU, DP	ICP-MS, ICP-OES, XRF	Sr	DF, DP, DFC	ICP-OES, XRF, INAA
Cl	DP, FU	XRF, IC	Ta	DF, DFC, FU	ICP-MS
Co	DF, DP, DFC	ICP-MS, ICP-OES, XRF	Tb	DF, DFC, FU	ICP-MS
Cr	DF, DP, DFC	XRF, ICP-MS, ICP-OES	Te	DF, DMA	ICP-MS, AFS
Cs	DF	ICP-MS	Th	DF, DP, DFC	ICP-MS, XRF
Cu	DF, DP, DFC	ICP-OES, ICP-MS, XRF	Ti	DF, DP, FU, DFC	ICP-OES, XRF, COL, INAA
Dy	DF, DFC, FU DP	ICP-MS, INAA	Tl	DF, DFC	ICP-MS, GFAAS
Er	DF, DFC, FU	ICP-MS	Tm	DF, DFC, FU	ICP-MS
Eu	DF, DFC, FU	ICP-MS	U	DF, DFC	ICP-MS, INAA, LF
F	FU	ISE	V	DF, DP, DFC	ICP-OES, XRF, ICP-MS, INAA
Ga	DF, DP, DFC	ICP-MS, XRF, INAA, ICP-OES	W	DF, FU, DFC	ICP-MS, POL
Gd	DF, DFC, FU	ICP-MS	Y	DP, DF, FU, DFC	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Ge	DF, DFC	AFS, ICP-MS	Yb	DF, DFC, FU	ICP-MS
Hf	DF, DFC, DP	ICP-MS, XRF	Zn	DF, DP	ICP-OES, XRF, ICP-MS
Hg	DA	AFS	Zr	DP, DF, DFC,	XRF, ICP-MS
Ho	DF, DFC, FU	ICP-MS	SiO <sub>2</sub>	FU, FUS	GR, VOL, XRF
I	FU, DP, FUP	COL, ICP-MS, INAA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FU, DF, FUS, DP	VOL, ICP-OES, XRF, INAA
In	DF, DFC	ICP-MS	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FU, DF, FUS, DP	ICP-OES, COL, XRF, VOL
La	DF, DP, FU, DFC	ICP-MS, ICP-OES, XRF	FeO	DF	VOL
Li	DF, DFC	ICP-OES, ICP-MS	MgO	DF, FU, FUS, DP	ICP-OES, VOL, XRF, AAS
Lu	DF, DFC, FU	ICP-MS	CaO	DF, FU, FUS, DP	ICP-OES, VOL, XRF, AAS
Mn	DF, DP, DFC	ICP-OES, XRF, ICP-MS, AAS	Na <sub>2</sub> O	DF, FU, FUS, DP	ICP-OES, AAS, XRF
Mo	DF, FU, DFC	ICP-MS, POL	K <sub>2</sub> O	DF, FU, FUS, DP	ICP-OES, AAS, XRF
N	DA, DH	VOL	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	DH	GR
Nb	DF, DP, DFC	ICP-MS, XRF, ICP-OES	CO <sub>2</sub>	DA, DH	VOL, POT
Nd	DF, DFC, FU	ICP-MS	Corg	DMA, DH	VOL, POT
Ni	DF, DP, DFC	ICP-OES, ICP-MS, XRF	TC	DH, DP, COB,	VOL, IR, GC, POT
P	FU, DF, DP FUS	COL, ICP-MS, ICP-OES, XRF	LOI	COB	GR
Pb	DF, DP, DFC	ICP-MS, ICP-OES, XRF			

注:样品分解方法依次为:DP—粉末法;DA—王水分解;DF—含氢氟酸的混合酸分解;DFC—混合酸加氢氟酸密闭分解;FUP—氨水溶解;FU—熔融;DH—热解法;COB—燃烧法;DMA—混合酸分解;FUS—熔片法。

测试方法依次为:AES—发射光谱法;ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;AAS—原子吸收光谱法;AFS—原子荧光光谱法;XRF—X射线荧光光谱法;INAA—中子活化法;ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法;IC—离子色谱法;GFAAS—石墨炉原子吸收光谱法;ISE—离子选择电极法;COL—分光光度法;POL—催化波极谱法;VOL—容量法;IR—高频红外光谱法;LF—激光荧光光谱法;GR—重量法;POT—电位法。

### 3.4 不确定度的评定

根据规范 JJF1343—2012 的要求,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  $u_s$  及定值过程带来的不确定度  $u_{char}$ 。

(1) 均匀性检验的 26 种成分 As、Ba、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、S、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 引入的均匀性不确定度分量为表 2 中的  $u_{bb}$ 。而未参与均匀性检验元素,根据相同含量级次已检验元素的不确

定度量,以最小值计入不确定度量。

(2)稳定性检验的24种成分As、Bi、Br、Co、Cl、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Sr、Zr、Zn、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、Na<sub>2</sub>O、MgO、Corg引入的稳定性不确定度分量为表3中的 $u_s$ 。针对易挥发、易变成分等相对不稳定的代表性元素的监测结果可知,本次研制的标准物质稳定性良好;根据已研制的多系列同类标准物质几十年的应用经验,该类标准物质稳定性十分良好<sup>[31]</sup>;在良好的保存条件下,稳定性贡献的不确定度小于总不确定度的三分之一,可以忽略不计。因此,忽略未进行稳定性检验的元素的稳定性引入的不确定度量。

(3)定值过程引入的不确定度计算公式为:

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (n \text{ 为数据组数}, s \text{ 为标准偏差})$$

将以上三部分不确定度量合成为标准物质的合成不确定度( $u_{\text{CRM}}$ ),其计算公式为 $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_s^2}$ ,将 $u_{\text{CRM}}$ 乘以包含因子 $k$ ,即为研制的标准物质特性量值的扩展不确定度 $U$ ,取包含因子 $k=2$ 。

7个泛滥平原沉积物标准物质的认定值与扩展不确定度见表6。标准物质测试73种成分,总计有511个特性成分,其中的494个特性成分给出了认定值与不确定度,15个特性成分给出参考值,仅2个

表6 泛滥平原沉积物标准物质的认定值与扩展不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainty of floodplain sediments reference materials

定值 指标 Component	定值 单位 Unit	认定值与扩展不确定度 Certified value and expanded uncertainty						
		GBW07385 (GSS-29)	GBW07386 (GSS-30)	GBW07387 (GSS-31)	GBW07388 (GSS-32)	GBW07389 (GSS-33)	GBW07390 (GSS-34)	GBW07391 (GSS-35)
Ag	μg/g	0.109 ± 0.005	0.103 ± 0.006	0.105 ± 0.004	0.074 ± 0.004	0.067 ± 0.005	0.087 ± 0.004	0.082 ± 0.004
As	μg/g	9.3 ± 0.8	10.0 ± 0.8	13.0 ± 1.2	12.7 ± 0.7	13.7 ± 1.1	13.7 ± 1.2	9.2 ± 0.6
B	μg/g	68 ± 3	62 ± 3	58 ± 2	55 ± 4	50 ± 2	49 ± 3	36 ± 3
Ba	μg/g	506 ± 10	471 ± 12	800 ± 18	574 ± 10	511 ± 8	558 ± 11	585 ± 13
Be	μg/g	2.3 ± 0.3	4.0 ± 0.3	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.4 ± 0.3	2.3 ± 0.2
Bi	μg/g	0.37 ± 0.04	1.2 ± 0.1	0.67 ± 0.04	0.34 ± 0.05	0.34 ± 0.03	0.38 <sup>▲</sup> 0.38 ~ 0.40	0.30 ± 0.04
Br	μg/g	7.1 ± 0.8	(1.43)	2.9 ± 0.5	2.6 ± 0.4	2.3 ± 0.5	11.6 ± 1.5	12.5 ± 1.3
Cd	μg/g	0.28 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.066 ± 0.007	0.14 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.11 ± 0.01
Ce	μg/g	78 ± 2	98 ± 3	81 ± 2	82 ± 2	70 ± 2	74 ± 3	68 ± 2
Cl	μg/g	106 ± 6	63 ± 10	65 ± 5	34 ± 4	284 ± 11	906 ± 33	52 ± 7
Co	μg/g	16.0 ± 0.6	9.6 ± 1.5	16.9 ± 0.7	16.9 ± 0.4	13.0 ± 0.7	15.6 ± 0.6	12.2 ± 0.4
Cr	μg/g	80 ± 5	51 ± 4	82 ± 3	79 ± 3	68 ± 3	76 ± 4	56 ± 5
Cs	μg/g	7.7 ± 0.4	14.7 ± 0.7	8.2 ± 0.3	8.9 ± 0.2	7.9 ± 0.4	8.6 ± 0.4	6.6 ± 0.3
Cu	μg/g	35 ± 2	26 ± 2	37 ± 2	26 ± 2	25 ± 2	32 ± 2	21 ± 2
Dy	μg/g	5.3 ± 0.3	6.6 ± 0.3	5.8 ± 0.2	5.4 ± 0.2	5.0 ± 0.3	5.0 ± 0.4	4.9 ± 0.3
Er	μg/g	3.0 ± 0.3	3.8 ± 0.3	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.3
Eu	μg/g	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
F	μg/g	695 ± 11	645 ± 9	695 ± 11	548 ± 16	610 ± 6	710 ± 18	438 ± 15
Ga	μg/g	18.0 ± 0.5	21.0 ± 0.6	19.8 ± 0.5	18.9 ± 0.4	16.3 ± 0.5	19.2 ± 0.7	16.6 ± 0.6
Gd	μg/g	5.8 ± 0.3	7.3 ± 0.3	6.3 ± 0.2	6.0 ± 0.3	5.3 ± 0.3	5.5 ± 0.3	5.4 ± 0.3
Ge	μg/g	1.46 ± 0.10	1.63 ± 0.10	1.52 ± 0.07	1.49 ± 0.09	1.31 ± 0.11	1.34 ± 0.10	1.25 ± 0.09
Hf	μg/g	6.5 ± 0.3	8.5 ± 0.5	6.6 ± 0.2	7.4 ± 0.3	6.4 ± 0.5	5.0 ± 0.3	10.0 ± 0.6
Hg	μg/g	0.15 ± 0.02	0.091 ± 0.007	0.081 ± 0.009	0.026 ± 0.003	0.019 ± 0.003	0.053 ± 0.006	0.042 <sup>▲</sup> 0.039 ~ 0.054
Ho	μg/g	1.07 ± 0.08	1.34 ± 0.08	1.15 ± 0.05	1.10 ± 0.05	1.00 ± 0.11	1.00 ± 0.09	0.99 ± 0.04
I	μg/g	2.4 ± 0.2	0.87 ± 0.05	1.6 ± 0.2	3.8 ± 0.4	1.02 ± 0.14	2.3 ± 0.2	5.6 ± 0.5
In	μg/g	0.069 ± 0.003	0.086 ± 0.004	0.072 ± 0.004	0.063 ± 0.002	0.058 ± 0.003	0.065 ± 0.002	0.054 ± 0.002
La	μg/g	41 ± 1	56 ± 2	43 ± 1	40 ± 1	38 ± 1	40 <sup>▲</sup> 39 ~ 42	37 ± 1
Li	μg/g	42 ± 1	59 ± 2	44 ± 1	40 ± 1	39 ± 2	45 ± 2	32 ± 1

(续表 6)

Lu	μg/g	0.46 ± 0.02	0.61 ± 0.04	0.50 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.44 ± 0.03	0.43 ± 0.03	0.47 ± 0.02
Mn	μg/g	760 ± 16	351 ± 15	907 ± 15	841 ± 15	664 ± 16	773 ± 17	706 ± 21
Mo	μg/g	0.68 ± 0.06	0.94 ± 0.08	1.13 ± 0.09	0.39 ± 0.04	0.72 ± 0.06	0.98 ± 0.08	0.52 ± 0.05
N	μg/g	0.138 ± 0.007 *	980 ± 28	1123 ± 23	418 ± 24	464 ± 14	850 ± 19	0.189 ± 0.011 *
Nb	μg/g	18.2 ± 0.5	23.8 ± 0.7	18.4 ± 0.7	16.7 ± 0.5	14.0 ± 0.5	14.3 ± 0.4	15.4 ± 0.7
Nd	μg/g	36 ± 2	45 ± 2	38 ± 1	36 ± 1	33 ± 1	35 ± 1	33 ± 2
Ni	μg/g	38 ± 2	20 ± 2	41 ± 3	37 ± 2	32 ± 1	38 ± 2	27 ± 2
P	μg/g	0.108 ± 0.005 *	0.108 ± 0.007 *	952 ± 41	287 ± 32	657 ± 26	622 ± 19	633 ± 53
Pb	μg/g	32 ± 3	43 ± 4	28 ± 3	26 ± 2	22 ± 2	26 ± 2	22 ± 2
Pr	μg/g	9.1 ± 0.4	12.0 ± 0.4	9.7 ± 0.2	9.2 ± 0.2	8.4 ± 0.4	9.0 ± 0.4	8.2 ± 0.3
Rb	μg/g	105 ± 3	184 ± 3	114 ± 3	108 ± 3	100 ± 2	111 ± 2	99 ± 3
S	μg/g	266 ± 13	244 ± 12	180 ± 8	77 ± 9	268 ± 19	431 ± 22	344 ± 22
Sb	μg/g	1.16 ± 0.08	0.82 ± 0.04	1.27 ± 0.06	1.08 ± 0.06	1.14 ± 0.12	1.08 ± 0.09	(0.8)
Sc	μg/g	12.8 ± 0.4	10.4 ± 0.3	14.6 ± 0.4	13.3 ± 0.4	12.5 ± 0.6	14.0 ± 0.7	10.3 ± 0.4
Se	μg/g	0.26 ± 0.02	0.30 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.11 <sup>▲</sup> 0.10 ~ 0.11	0.19 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Sm	μg/g	6.7 ± 0.3	8.4 ± 0.3	7.1 ± 0.2	6.8 ± 0.2	6.2 ± 0.3	6.5 ± 0.3	6.2 ± 0.3
Sn	μg/g	7.2 ± 0.4	8.7 ± 0.6	3.6 ± 0.4	3.6 ± 0.2	2.9 ± 0.4	3.2 ± 0.2	2.9 ± 0.4
Sr	μg/g	132 ± 5	53 ± 5	136 ± 5	115 ± 4	201 ± 9	202 ± 9	258 ± 11
Ta	μg/g	1.4 ± 0.2	2.7 ± 0.3	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2
Tb	μg/g	0.96 ± 0.05	1.19 ± 0.08	1.02 ± 0.05	0.98 ± 0.04	0.89 ± 0.04	0.91 ± 0.05	0.88 ± 0.04
Te	μg/g	(0.048)	(0.043)	(0.054)	0.046 ± 0.005	(0.043)	0.051 ± 0.003	0.046 ± 0.004
Th	μg/g	12.9 ± 0.8	21.6 ± 1.3	13.4 ± 0.4	13.6 ± 0.5	12.5 ± 0.6	12.8 ± 0.5	11.4 ± 0.8
Ti	%	0.533 ± 0.009	0.404 ± 0.007	0.488 ± 0.010	0.463 ± 0.007	0.374 ± 0.006	0.394 ± 0.008	0.418 ± 0.012
Tl	μg/g	0.64 ± 0.03	1.10 ± 0.09	0.70 ± 0.03	0.68 ± 0.03	0.68 ± 0.04	0.68 ± 0.03	0.64 ± 0.04
Tm	μg/g	0.47 ± 0.02	0.61 ± 0.04	0.50 ± 0.01	0.49 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.44 ± 0.03	0.46 ± 0.03
U	μg/g	2.6 ± 0.1	5.7 ± 0.3	2.6 ± 0.2	2.3 ± 0.1	2.4 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.2 ± 0.1
V	μg/g	105 ± 3	67 ± 3	125 ± 3	97 ± 3	83 ± 2	96 ± 2	76 ± 4
W	μg/g	2.0 ± 0.1	5.8 ± 0.3	2.1 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2	1.8 ± 0.1
Y	μg/g	28 ± 1	36 ± 1	30 ± 1	29 ± 1	26 ± 1	26 ± 2	27 ± 1
Yb	μg/g	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.3	3.2 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.9 ± 0.2	2.8 ± 0.2	3.0 ± 0.3
Zn	μg/g	96 ± 4	92 ± 3	104 ± 3	64 ± 5	69 ± 4	86 ± 4	59 <sup>▲</sup> 58 ~ 61
Zr	μg/g	235 ± 11	288 ± 6	238 ± 10	270 ± 10	220 ± 9	180 ± 7	383 ± 13
SiO <sub>2</sub>	%	63.16 ± 0.41	69.13 ± 0.63	62.79 ± 0.57	67.33 ± 0.96	59.68 <sup>▲</sup> 59.61 ~ 59.77	56.47 ± 0.48	59.48 ± 0.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	13.24 ± 0.26	14.98 ± 0.35	14.85 ± 0.45	14.49 ± 0.17	12.62 ± 0.30	14.45 ± 0.33	12.99 ± 0.31
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	5.44 ± 0.15	3.81 ± 0.16	5.92 ± 0.11	5.52 ± 0.07	4.73 ± 0.03	5.76 ± 0.18	4.09 ± 0.15
FeO	%	(1.61)	(0.97)	1.47 ± 0.07	(0.36)	1.20 ± 0.03	1.34 ± 0.09	(1.45)
MgO	%	2.17 ± 0.09	0.72 ± 0.04	2.16 ± 0.08	1.34 ± 0.11	2.24 ± 0.11	2.66 ± 0.08	1.47 <sup>▲</sup> 1.45 ~ 1.52
CaO	%	3.13 ± 0.12	0.34 ± 0.03	2.10 ± 0.12	1.09 ± 0.05	6.91 ± 0.22	5.65 ± 0.38	5.74 ± 0.21
Na <sub>2</sub> O	%	1.32 ± 0.09	0.41 <sup>▲</sup> 0.39 ~ 0.44	1.44 ± 0.10	1.26 ± 0.07	1.62 ± 0.12	1.55 ± 0.08	1.84 ± 0.13
K <sub>2</sub> O	%	2.31 ± 0.09	3.03 ± 0.09	2.65 ± 0.13	2.07 ± 0.08	2.40 ± 0.12	2.68 ± 0.20	2.41 ± 0.10
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	%	4.20 ± 0.17	4.68 ± 0.16	4.28 ± 0.19	(5.2)	3.73 ± 0.20	(4.7)	(4.5)
CO <sub>2</sub>	%	2.05 ± 0.06	—	0.83 ± 0.04	—	4.77 ± 0.14	4.00 ± 0.11	3.33 ± 0.16
Corg	%	1.12 ± 0.09	1.02 ± 0.07	1.02 ± 0.05	(0.3)	(0.4)	0.79 ± 0.09	2.00 ± 0.17
TC	%	1.68 ± 0.04	1.06 ± 0.03	1.28 ± 0.02	0.31 ± 0.02	1.72 ± 0.04	1.87 ± 0.07	3.03 ± 0.14
LOI	%	7.62 ± 0.16	6.29 ± 0.10	6.57 ± 0.14	(5.6)	8.65 ± 0.07	9.62 ± 0.14	10.64 ± 0.34

注：“±”之前的数值为认定值，“±”之后的数值为不确定度；带括号的数值为参考值，带<sup>▲</sup>号的认定值为中位值，其下为置信限；带\*号的数值含量单位为%。

特性成分(GBW07386和GBW07388的CO<sub>2</sub>)未能赋值,特性成分定值率达99.6%。认定值的小数位数按《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB 8170—2008)进行修约;扩展不确定度一般保留一位有效数字,最多只保留两位有效数字,采用只入不舍的规则;认定值的最后一位与扩展不确定度的位数对齐。

## 4 结论

研制的7个泛滥平原沉积物标准物质分别代表了长江流域、赣江流域、汉水流域、淮河流域、黄河流域、海河流域、黑龙江流域元素的背景含量,包括中等和中高背景含量。候选物样品采自长江流域GSS-29的微量元素多为高背景含量;采自赣江流域GSS-30的微量元素多为中等背景含量,其中W、Sn、Mo含量相对较高;采自汉水流域GSS-31的Cd、Mo含量相对较高;采自淮河流域GSS-32的微量元素多为低背景含量,Cd、Hg、Mo、N、S、P均低于背景含量;采自黄河流域GSS-33的Hg含量极低;采自海河流域GSS-34的微量元素多为中、高背景含量,其中F、Cl、Br的含量相对较高;采自黑龙江流域GSS-35的有机质含量相对较高。该组样品适用于多目标地球化学调查、土地质量地球化学调查等样品的分析测试。

该系列7个标准物质经不同部门的13家实验室联合对73种主次量、微量及痕量的无机成分和元素进行赋值,仅2个样品的CO<sub>2</sub>未能定值,定值率(含参考值)达99.6%,是我国同类标准物质定值最为齐全的一个系列。这批标准物质经全国多家实验室试用,量值准确可靠,不确定度合理,于2017年被审批为国家一级标准物质(编号GBW07385~GBW07391),目前已被投入到外部控制样的组合制备中,可用于监控各分析批次、不同图幅的样品分析质量,进而为我国不同尺度区域地球化学调查工作提供基本支撑。

该系列泛滥平原沉积物标准物质代表了各自的流域背景含量,填补了现有标准物质大流域背景方面代表性的不足,使我国地球化学标准物质系列更为全面完善,既可用于地质、地球化学调查与矿产普查等样品测试的量值和质量监控标准,亦可供环境、农业和其他部门分析类似物质时使用。

**致谢:**对参加本系列标准物质定值测试的单位及分析人员表示衷心的感谢!

## 5 参考文献

- [1] 谢学锦,李善芳,吴传璧,等. 二十世纪中国化探(1950—2000)[M]. 北京:地质出版社,2009:35-41. Xie X J, Li S F, Wu C B, et al. Exploration Geochemistry in China (1950—2000) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009:35-41.
- [2] 王学求. 矿产勘查地球化学:过去的成就与未来的挑战[J]. 地学前缘, 2003, 10(1):239-248. Wang X Q. Exploration geochemistry: Past achievements and future challenges [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(1):239-248.
- [3] 胡云沪,江望,阳明. 甘肃花石山金矿区综合化探异常特征及找矿预测[J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33(2):209-216. Hu Y H, Jiang W, Yang M. Integrated geochemical anomaly characteristics and Huashishan gold deposit prediction in Gansu [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2013, 33(2):209-216.
- [4] 杨少平,弓秋丽,文志刚,等. 地球化学勘查新技术应用研究[J]. 地质学报, 2010, 185(11):1844-1877. Yang S P, Gong Q L, Wen Z G, et al. Application research of the new technologies for geochemical survey [J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 185(11):1844-1877.
- [5] Xie X J, Ren T X. National geochemical mapping and environmental geochemistry—Progress in China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 49(1-2):15-34.
- [6] Xie X J. Analytical requirements in international geochemical mapping [J]. Analyst, 1993, 120(5):1497-1504.
- [7] Xie X J, Mu X Z, Ren T X. Geochemical mapping in China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 60(1):99-113.
- [8] Xie X J, Wang J P, Zhu B G. Comparison of geochemical maps generated by laboratories using different analytical methods [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1987, 29(1):440-441.
- [9] 谢学锦,任天祥. 中国新的全国性地球化学普查与填图计划[C]//国际交流地质学术论文集, 1985:301-316. Xie X J, Ren T X. China's New National Geochemical Reconnaissance and Mapping Activity [C]//Proceedings of International Geological Academic Exchange, 1985:301-316.
- [10] 鄢明才,顾铁新,程志中. 地球化学标准物质的研制与应用[J]. 物探化探计算技术, 2007, 29(增刊):257-261. Yan M C, Gu T X, Cheng Z Z. Development and application of geochemical reference materials [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2007, 29(Supplement):257-261.

- [11] 谢学锦,任天祥,奚小环,等. 中国区域化探全国扫面计划卅年[J]. 地球学报,2009,30(6):700-716.  
Xie X J, Ren T X, Xi X H, et al. The implementation of the Regional Geochemistry-National Recon-Naissance Program (RGNR) in China in the past thirty years[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, 30(6):700-716.
- [12] 谢学锦,成杭新,谢渊如. 川滇黔桂76种元素地球化学图编制中分析方法与分析质量研究(一)不同实验室产生地球化学图的相似性——以Ag、Cs、Ga、Ge为例[J]. 地质通报,2002,21(6):277-284.  
Xie X J, Cheng H X, Xie Y R. Analytic methods and quality in the compilation of 76 elements geochemical atlas of Sichuan, Yunnan, Guizhou, Guangxi Provinces of China (1): Similarity of geochemical maps compiled from data generated by different laboratories—Examples from Ag, Cs, Ga, and Ge analyses [J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(6):277-284.
- [13] 谢学锦,叶家瑜,鄢明才. 川滇黔桂76种元素地球化学图编制中分析方法与分析质量研究(三)考核不同实验室分析质量的新方法[J]. 地质通报,2003,22(1):1-11.  
Xie X J, Ye J Y, Yan M C, et al. Analytic methods and quality in the compilation of 76 elements geochemical atlas of Sichuan, Yunnan, Guizhou, Guangxi Provinces of China (3): New proficiency test for analytical laboratories involved in environmental geochemical mapping [J]. Geological Bulletin of China, 2003, 22(1):1-11.
- [14] 叶家瑜,姚岚. 区域地球化学调查样品分析质量控制方法探讨[J]. 岩矿测试,2004,23(2):137-147.  
Ye J Y, Yao L. Discussion of quality control method for the analysis of samples in regional geochemical survey [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(2):137-147.
- [15] 叶家瑜. 致谢学锦院士的一封信[J]. 地质通报,2002,21(12):907.  
Ye J Y. A letter to academician XIE Xuejing [J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(12):907.
- [16] 程志中,刘妹,张勤,等. 水系沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试,2011,30(6):714-722.  
Cheng Z Z, Liu M, Zhang Q, et al. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6):714-722.
- [17] The international database for certified reference materials [DB/OL]. <http://www.comar.bam.de/en/>.
- [18] 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,2016.  
National Administrative Committee for CRM's. Catalogue of Reference Materials in the People's Republic of China [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2016.
- [19] 成杭新,杨忠芳,奚小环,等. 新一轮全球地球化学填图:中国的机遇和挑战[J]. 地学前缘,2008,15(5):9-22.  
Cheng H X, Yang Z F, Xi X H, et al. A new round of global geochemical mapping: Opportunity and challenge to China [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5):9-22.
- [20] 刘红艳,王学求,程志中. 中国与欧洲全球尺度地球化学填图分析方法的对比[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2007,37(4):678-683.  
Liu H Y, Wang X Q, Cheng Z Z. Comparison of analytical method on global scale international geochemical mapping between China and Europe [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007, 37(4):678-683.
- [21] 鄢明才,翟军校,王春书. 地球化学水系沉积物标准参考样品的制备[J]. 物探与化探,1981(6):321-333.  
Yan M C, Zhai J X, Wang C S. Preparation of geochemical standard reference samples for stream sediments [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1981(6):321-333.
- [22] 茅祖兴. XRF检验标准物质中痕量元素的均匀性[J]. 分析测试学报,1994,13(3):19-23.  
Mao Z X. Test of homogeneity for trace elements in certified reference materials by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 1994, 13(3):19-23.
- [23] 李国会,樊守忠. X射线荧光光谱法在标准物质均匀性检验中的应用[J]. 地质实验室,1995,11(1):40-43.  
Li G H, Fan S Z. Application of X-ray fluorescence method in test for homogeneity of reference materials [J]. Dizhi Shiyanshi, 1995, 11(1):40-43.
- [24] 罗立强,吴晓军. 现代地质与地球化学分析研究进展[M]. 北京:地质出版社,2014:417.  
Luo L Q, Wu X J. Advances in Geoanalysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014:417.
- [25] 刘妹,顾铁新,程志中,等. 10个土壤有效态成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2011,30(5):536-544.  
Liu M, Gu T X, Cheng Z Z, et al. Ten reference materials for available nutrients of agricultural soils [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5):536-544.
- [26] 刘妹,顾铁新,史长义,等. 我国主要土壤类型元素地球化学形态成分标准物质研制[J]. 物探与化探,2008,32(5):492-496.  
Liu M, Gu T X, Shi C Y, et al. The preparation of geochemical speciation certified reference materials for main soil types of China [J]. Geophysical and

Geochemical Exploration, 2008, 32(5): 492-496.

[27] Gu T X, Bu W, Yan W D, et al. New series of soil geochemical reference materials (GSS 10-16) from the main overburden region in China [J]. Geostandards Newsletter, 2003, 27(7): 197-202.

[28] Wang C S, Gu T X, Chi Q H, et al. New series of rock and sediment geochemical reference materials [J]. Geostandards Newsletter, 2001, 25(3): 145-152.

[29] 程志中, 黄宏库, 刘妹, 等. 大米成分分析标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2011, 20(3): 7-10.  
Cheng Z Z, Huang H K, Liu M, et al. Preparation of reference materials for rice component analysis [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2011, 20(3): 7-10.

[30] 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: 231.  
Quan H, Han Y Z. Reference Materials and Their Applied Technology (2nd Edition) [M]. Beijing: China Standard Publishing House, 2003: 231.

[31] 鄢明才. 地球化学标准物质标准值不确定度估算探讨[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 287-293.  
Yan M C. Discussion on estimation of uncertainty of certified values from geochemical standard reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(4): 287-293.

## Preparation of Seven Certified Reference Materials for Floodplain Sediments

LIU Mei, GU Tie-xin, PAN Han-jiang, SUN Bin-bin, HUANG Hong-ku, YANG Rong, YAN Wei-dong

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences; Key Laboratory of Geochemical Exploration Technology, Ministry of Natural Resources, Langfang 065000, China)

### HIGHLIGHTS

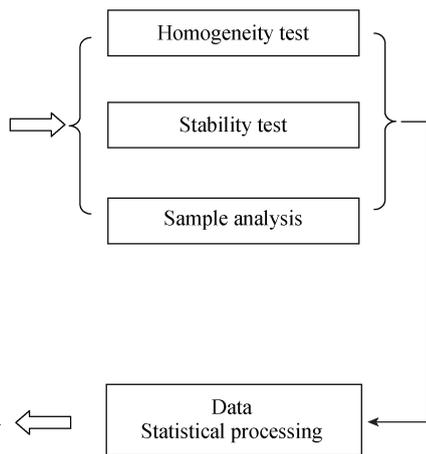
- (1) Preparation of certified reference materials for seven floodplain sediments.
- (2) Seventy-three elements or compounds in the seven floodplain sediments were characterized as certified values.
- (3) The uncertainty of a certificated value is synthesized by the uncertainties caused by homogeneity, stability and values.
- (4) Floodplain sediments represent the background contents of elements in the Yangtze River, Lancangjiang River, Hanshui River, Huaihe River, Yellow River, Haihe River and Heilongjiang River, respectively.



Floodplain sediments

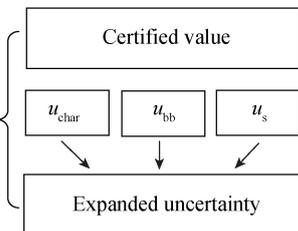


Sample preparation



GBW07385-GBW07391

After certification



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Floodplain sediment, which is an important sampling media for geochemical mapping, can represent the average distribution of elements in the basins and has universal applicability. At present, there is no floodplain sediment reference material in the world. The development of similar standards in foreign countries focuses on the environment, and there are fewer fixed components. The same standards for soil and river sediments in China are limited by different work needs, and the development aims are different. Most of the standard substances are insufficient.

**OBJECTIVES:** To develop 7 national first-level reference materials for floodplain sediments in the Yangtze River, Gan River, Han River, Huaihe River, Yellow River, Haihe River and Heilongjiang River (GBW07385 – GBW07391).

**CANDIDATES CHARACTERISTICS:** Sample GSS – 29 is the floodplain sediment of the Yangtze River. It is grayish yellow and contains high contents of silty. GSS – 30 is the floodplain sediment of the Gan River, which is sub clay with relatively fine particle size. GSS – 31 is the floodplain sediment of the Han River, which is gray-black, fine-grained and contains relatively high contents of organic matter. GSS – 32 is the floodplain sediment of the Huaihe River, which is grey-black, fine-grained and clay-like. GSS – 33 is the floodplain sediment of the Yellow River, which is black clay with relatively fine grain size and relatively high contents of organic matter. GSS – 34 is the floodplain sediment of the Haihe River, which is sub clay with a relatively fine grain size and high content of clay formed in block. GSS – 35 is the floodplain sediment of the Heilongjiang River, which is black and loose, with a relatively fine grain size and high content of clay where some are formed in block.

**METHODS:** A series of reference materials was tested using X-ray Fluorescence Spectrometry to measure 26 components. The RSD of the main components was less than 1% , the RSD of minor elements was 2% and the RSD of trace components was less than 7%. The  $F$  value of the variance test was less than the list threshold  $F_{0.05(24,25)} = 1.96$ , indicating that all seven materials were homogeneous. No significant statistical changes were found in the 24 elements and compounds tested within 23 months, indicating that the stability of these materials were stable. Thirteen laboratories have participated in this inter-laboratory program, and have adopted various reliable analytical methods based on different principles to set the values.

**RESULTS:** A total of 511 characteristic components, including 73 elements and compounds, have been tested. In addition to the  $\text{CO}_2$  values of GBW07386 and GBW07388 that cannot be assigned, the remaining 494 characteristic components are given the certified value and uncertainty, and 15 characteristic components are given information value. The trace elements in GSS – 29 have the mostly high background contents. The trace elements in GSS – 30 have medium background values, and the contents of W, Sn and Mo are relatively high. The contents of Cd and Mo in GSS – 31 are relatively high. The trace elements in GSS – 32 have low background contents, and the contents of Cd, Hg, Mo, N, S and P are lower than the background level. The content of Hg in GSS – 33 is very low. The trace elements in GSS – 34 have the mostly medium and high background levels, and the contents of F, Cl and Br are relatively high. The organic matter content of GSS – 35 is relatively high.

**CONCLUSIONS:** The seven reference materials for floodplain sediments have been certified by the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (AQSIQ) in 2017. This series of floodplain sediment certified reference materials (GBW07385 – GBW07391) represents the background values of the elements of each corresponding drainage area. It can be used for monitoring the quality of geochemical sample analysis or the quality of sample analysis in other fields, such as environment and agriculture.

**KEY WORDS:** reference material; floodplain sediment; quality monitoring