

曾美云, 陈燕波, 刘金, 等. 高磷铁矿石成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 212 - 221.

ZENG Mei - yun, CHEN Yan - bo, LIU Jin, et al. Preparation of High - phosphorus Iron Ore Reference Materials for Chemical Composition Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 212 - 221. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201808150094】

高磷铁矿石成分分析标准物质研制

曾美云, 陈燕波, 刘金, 王迪民

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

摘要: 高磷铁矿石的分析测试过程需要基体组分相似、含量适中、定值组分全的标准物质进行质量监控, 目前我国没有高磷铁矿石标准物质, 现有铁矿石标准物质因基体组分不尽相同, 磷元素含量大部分低于 0.25%, 而高磷铁矿石中磷含量均高于 0.25%, 这些标准物质难以满足高磷铁矿石产品的分析测试质量监控要求。基于此, 本文研制了 3 个高磷铁矿石成分分析标准物质, 样品分别采集于鄂西地区湖北宜昌秭归县野狼坪矿区、湖北恩施长岭矿区(武钢矿区)、湖北宜昌长阳县火烧坪矿区(宝钢长阳矿区), 磷和铁含量均呈一定梯度, 基本覆盖高磷铁矿的含量范围。均匀性和稳定性对 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、P、K₂O、Na₂O、Fe、MnO、CaO、MgO、FeO、LOI、S、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Sr、Ba、V、As、Hg 共 25 个组分进行检验, 均匀性检验采用方差分析 *F* 检验法和测试结果的相对标准偏差进行评价, 稳定性检验采用直线拟合, *t* 检验法进行评估。经检验, 样品均匀性、稳定性良好; 定值采用 11 家实验室协作, 采用 2 种以上不同原理的方法进行测试, 定值组分包括主量元素、微量元素共 25 项, 其中 24 项提供认定值及不确定度, Hg 提供参考值。磷的含量分别为 0.285%、不确定度 0.010%, 0.735%、不确定度 0.020%, 1.73%、不确定度 0.05%, 总铁含量分别为 35.18%、不确定度 0.20%, 41.46%、不确定度 0.20%, 51.44%、不确定度 0.13%。本次研制的高磷铁矿石标准物质可用于高磷铁矿的勘查、评价和综合利用开发中对标准物质的需求。

关键词: 高磷铁矿石; 标准物质; 均匀性; 稳定性; 认定值

要点:

- (1) 高磷铁矿石中磷和铁含量均成一定梯度, 覆盖高磷铁矿的含量范围。
- (2) 高磷铁矿石定值组分包含主量元素、微量元素等共 25 项。
- (3) 定值方法、不确定评定、定值准确度等达到同类标准物质水平。

中图分类号: P578.12; TQ421.31

文献标识码: A

我国铁矿资源丰富, 探明资源储量排名全球第 4 位^[1], 目前有限的富铁矿和易选铁矿资源长期开采, 致使这类铁矿已逐步枯竭, 且采矿成本逐渐升高, 可供开发利用的铁矿资源短缺, 贫矿多、富矿少^[2-4]。很多铁矿由于其伴(共)生矿复杂而难选、难冶炼, 成为“呆矿”, 例如“宁乡式”铁矿等^[5-6]。高磷铁矿石就是这类难选铁矿资源的重要组成部分, 且资源分布广、储量较大, 约占全国铁矿资源总储量的七分之一, 达 74.5 亿吨, 矿石中铁矿物嵌布粒度微细, 磷含量高, 铁矿物与铝、硅、磷质脉石矿物

呈鲕状豆状、肾状等复杂形式产出^[7], 机械选矿提铁脱磷困难, 使得这一类铁矿资源不能满足我国钢铁企业现有生产工艺的需求, 未能大规模开发利用^[8-11]。随着我国高磷铁矿除磷技术难题的攻破^[12-15], 高磷铁矿石的开发利用势如破竹。

标准物质在分析测试中起着量值溯源与传递、分析质量控制、校准仪器和评价分析方法准确度的作用, 是保障分析数据准确性、可比性和有效性的重要手段^[16-17]。目前国内外没有高磷铁矿石标准物质, 而我国现有铁矿石标准物质主要有赤铁矿

收稿日期: 2018 - 08 - 15; 修回日期: 2018 - 12 - 22; 接受日期: 2019 - 01 - 04

基金项目: 自然资源部公益性行业专项(201311096)

作者简介: 曾美云, 高级工程师, 主要从事岩矿测试及标准化研究。E-mail: ld_2002@sina.com。

(GBW07223),磷含量0.024%;菱铁矿(GBW07222),磷含量0.034%;铬铁矿(GBW07201、GBW07202、GBW07818~GBW078211),磷含量0.002%~0.01%;铁矿石(GBW07822~GBW07830),磷含量0.017%~0.11%;磁铁矿[GBW(E)010343~GBW(E)010350],磷含量0.0004%~0.039%;钛铁矿(GBW07838~GBW07842),磷含量0.043%~0.26%;钽钛磁铁矿(GBW07224~GBW07227),磷含量0.0022%~0.01%;高铬镍铁矿石(GBW07846~GBW07851),磷含量0.0015%~0.01%等^[18-20]。这些铁矿石标准物质基体组分差异较大,磷含量都较低。磷含量相对较高的钛铁矿,最高含量为0.26%,而高磷铁矿石中磷含量均高于0.25%,有的高达1.5%,现有铁矿石标准物质难以满足我国正在开发的高磷铁矿石分析测试质量控制要求。本文研制的3个高磷铁矿石样品分别采集于鄂西地区湖北宜昌秭归县野狼坪矿区、湖北恩施长岭矿区(武钢矿区)、湖北宜昌长阳县火烧坪矿区(宝钢长阳矿区)三个典型矿区,严格按照国家一级标准物质技术规范开展高磷铁矿石标准物质研制工作。这3个高磷铁矿石标准物质铁和磷含量均呈一定梯度,定值元素包括造岩元素、微量元素在内共25项,可为高磷铁矿的勘查、评价和综合利用开发中高磷铁矿石样品分析提供计量基础,也可用于日常分析质量监控。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的来源与特征

根据我国铁矿资源分布情况^[5,21],我国鄂西地区的铁矿床以“宁乡式”沉积型矿床为主,具有高磷、高硅、高铝、低硫、含铁中贫、储量大等特点^[22-23],矿石具有鳞状结构,赤铁矿与脉石矿物嵌入复杂,选冶分离困难,因而目前该类型矿石尚未获得利用^[24]。根据磷和铁的含量,在湖北宜昌秭归县两河口镇野狼坪矿区、湖北恩施建始县官店镇长岭矿区(武钢矿区)、湖北宜昌长阳县火烧坪矿区(宝钢长阳矿区)采集了3个铁、磷含量梯度分布合适的样品作为高磷铁矿石标准物质候选物,每个样品质量约150~170kg。对采集的3个高磷铁矿石标准物质候选物进行了岩矿鉴定,矿物组成和结构特征研究,各样品的概况见表1。

1.2 候选物的制备

将采集的样品中外来杂质如草皮、木屑、包装材料碎片等清理除去,用铁锤打碎至10cm以下,并挑选一些样品做岩矿鉴定。余下的样品用颚式破碎机粉碎(小于2mm)。然后将样品置于120℃烘箱内干燥24h,烘干、灭活。将烘干的样品转入200kg高铝瓷球磨机内进行研磨和混匀,研磨和混匀同时完成,研磨时间不少于72h;研磨直至样品粒度小于200

表1 样品概况

Table 1 Information of samples

样品编号 Sample	采样地点 Sampling site	矿物组成 Mineral constituent	铁含量 Iron content (%)	磷含量 Phosphorus content (%)	采样量 Sample weight (kg)
GPF _e -1	湖北秭归 Zigui county, Hubei Province	金属矿物40%,石英25%,胶磷矿15%,鲕绿泥石20%,黏土矿物、磷灰石、碳酸盐矿物、岩屑、有机质少量(金属矿物有:赤铁矿、褐铁矿、黄铁矿) Metallic mineral (40%), quartz (25%), colloidal phosphate (15%), oolitic chlorite (20%), clay mineral, apatite, carbonate mineral, rock debris, a small amount of organic matter (Metal minerals include hematite, limonite and pyrite)	31~37	0.1~0.5	170
GPF _e -2	湖北恩施 Enshi county, Hubei Province	赤铁矿40%,褐铁矿5%,脉石矿物55%,胶磷矿少量 Hematite (40%), limonite (5%), gangue mineral (55%), a small amount of collophanite and pyrite	38~44	0.6~1.0	170
GPF _e -3	湖北长阳 Changyang county, Hubei Province	金属矿物70%(赤铁矿、褐铁矿、黄铁矿),石英5%,胶磷矿1%,绿泥石3%,岩屑1%,磷灰石、方解石少量 Metallic minerals (70%) include hematite, limonite, and pyrite, quartz (5%), collophane (1%), chlorite (3%), cuttings (1%), a small amount of apatite and calcite	48~55	1.4~2.0	170

目达到99%以上。加工后的样品在出料的同时分取25小瓶,供均匀性初检之需,分取样品贯穿于出料的全过程,样品经均匀性初检合格后,分装成每瓶70g的塑料瓶包装。粉碎后的3个高磷铁矿石样品经激光粒度分析仪(BT-9300S型)进行分析,检测结果表明:粒径<74μm的含量达到99%以上,符合国家一级标准物质技术规范的要求,粒度分布结果见表2。

表2 高磷铁矿石样品粒度分布

Table 2 Grain distribution of phosphate rock

粒径 Partical size (μm)	GPF _e -1		GPF _e -2		GPF _e -3	
	区间 百分 含量	累积 百分 含量	区间 百分 含量	累积 百分 含量	区间 百分 含量	累积 百分 含量
	Interval percentage (%)	Cumulative percentage (%)	Interval percentage (%)	Cumulative percentage (%)	Interval percentage (%)	Cumulative percentage (%)
1.00~1.30	4.23	40.09	4.74	53.25	5.31	61.80
1.30~2.50	6.99	47.08	6.78	60.03	6.63	68.43
2.50~5.00	8.11	55.19	7.82	67.85	6.06	74.49
5.00~6.50	4.15	59.34	3.44	71.29	2.78	77.27
6.50~10.00	7.43	66.77	5.54	76.83	4.49	81.76
10.00~13.00	4.87	71.64	3.95	80.78	3.66	85.42
13.00~18.00	6.00	77.64	4.95	85.73	4.35	89.77
18.00~20.00	1.94	79.58	1.65	87.38	1.39	91.16
20.00~23.00	2.47	82.05	2.19	89.57	1.96	93.12
23.00~28.00	3.20	85.25	2.96	92.53	2.90	96.02
28.00~32.00	2.03	87.28	1.83	94.36	1.76	97.78
32.00~38.00	2.50	89.78	2.11	96.47	1.40	99.18
38.00~45.00	2.57	92.35	1.84	98.31	0.63	99.81
45.00~53.00	2.68	95.03	1.08	99.39	0.17	99.98
53.00~63.00	2.64	97.67	0.49	99.88	0.02	100
63.00~75.00	1.57	99.24	0.12	100	0	100

表3 均匀性检验结果

Table 3 Homogeneity test results of candidates

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content (%)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	K ₂ O	Na ₂ O	Fe	MnO	CaO	MgO	FeO	LOI
GPF _e -1	\bar{x}	40.9	4.25	0.133	0.273	0.032	0.008	35.1	0.042	0.273	0.224	0.273	3.31
	RSD(%)	0.25	0.63	2.33	1.43	2.79	2.92	0.25	3.37	1.83	2.9	2.3	1.26
	F	1.35	1.29	1.09	1.45	1.58	1.08	1.01	1.19	1.53	1.68	1.48	1.39
	u _{bb}	0.04	0.01	0.0006	0.002	0.0004	0.0001	0.006	0.0004	0.002	0.003	0.003	0.02
GPF _e -2	\bar{x}	28.6	4.75	0.15	0.74	0.23	0.06	41.5	0.07	1.89	0.34	0.56	2.78
	RSD(%)	0.27	1.28	3.09	1.03	3.77	3.96	0.17	4.28	1.21	2.13	1.74	1.09
	F	1.07	1.52	1.7	1.75	1.16	1.02	1.53	1.32	1.66	1.4	1.17	1.57
	u _{bb}	0.01	0.03	0.002	0.004	0.002	0.0002	0.03	0.001	0.01	0.003	0.003	0.01
GPF _e -3	\bar{x}	9.46	3.76	0.126	1.71	0.176	0.06	51.4	0.505	5.36	0.497	0.345	2.33
	RSD(%)	0.72	1.36	3.28	1.85	2.92	4.6	0.15	1.3	0.66	2.14	2.1	1.43
	F	1.08	1.71	1.71	1.28	1.04	1.29	1.47	1.29	1.3	1.64	1.3	1.17
	u _{bb}	0.01	0.03	0.002	0.01	0.001	0.001	0.03	0.002	0.01	0.005	0.003	0.009

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

本次高磷铁矿石标准物质均匀性检验的子样,是从出料的全过程中随机抽取的。按照JJF 1343—2012规范要求,每个样品抽取样数25瓶,每瓶称2份进行分析(N=50)。均匀性检验组分包括SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、P、K₂O、Na₂O、Fe、MnO、CaO、MgO、FeO、LOI、S、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Sr、Ba、V、As、Hg等25个项目。分析方法:重量法测定SiO₂(GB/T 6730.10—1986)和LOI(GB/T 6730.68—2009),EDTA滴定法测定Al₂O₃(GB/T 6730.11—2007),酸溶-重铬酸钾滴定FeO(GB/T 6730.71—2014),钼蓝分光光度法测定P(GB/T 6730.18—2006),二安替吡啉甲烷分光光度法测定TiO₂(GB/T 6730.22—1986),原子吸收光谱法测定K₂O、Na₂O(GB/T 6730.49—1986),三氯化钛还原-重铬酸钾滴定Fe(GB/T 6730.5—2007),火焰原子吸收光谱法测定MnO(GB/T 6730.59—2005),低含量CaO用原子吸收分光光度法(GB/T 6730.14—1986),高含量CaO用EGTA滴定法(GB/T 6730.13—2007),原子吸收分光光度法测定MgO(GB/T 6730.14—1986),酸溶-原子吸收分光光度法测定Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co,酸溶-石墨炉原子吸收光谱法测定Cd,酸溶-ICP全谱测定Sr、Ba、V,王水溶矿-原子荧光光谱法测定As、Hg,燃烧-碘量法测定S等。

均匀性检验采用方差分析F检验法^[25-27]和测试结果的相对标准偏差对标准物质的均匀性作出评价。均匀性检验结果见表3。

(续表 3)

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content ($\mu\text{g/g}$)												
		S	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	Sr	Ba	V	As	Hg
GPFe-1	\bar{x}	56.7	20.7	20.7	91.3	46.7	41.8	35.1	75.1	120	110	324	12.4	0.058
	RSD(%)	2.32	3.73	3.35	2.08	1.67	2.62	2.2	1.68	1.4	1.25	0.31	2.87	4.84
	F	1.21	1.72	1.39	1.07	1.62	1.05	1.38	1.2	1.75	1.77	1.85	1.27	1.67
	u_{bb}	0.40	0.40	0.30	0.30	0.40	0.20	0.30	0.40	0.90	0.70	0.50	0.10	0.001
GPFe-2	\bar{x}	136	5.5	26.5	114	50	84.4	35	32	188	83.8	438	50.6	0.02
	RSD(%)	1.8	1.93	2.59	1.56	4.04	1.29	3.55	2.91	1	1.08	0.46	3.54	4.35
	F	1.17	1.17	1.77	1.38	1.59	1.4	1.63	1.63	1.5	1.46	1.17	1.07	1.16
	u_{bb}	0.70	0.03	0.40	0.70	1.00	0.40	0.60	0.50	0.80	0.40	0.60	0.30	0.0003
GPFe-3	\bar{x}	41	7.04	104	115	30.4	60.4	40.6	41.1	162	172	485	125	9.5
	RSD(%)	3.11	0.84	1.14	0.92	2.96	1.86	2.28	3.34	1.29	0.98	0.43	1.5	0.83
	F	1.51	1.32	1.27	1.43	1.16	1.58	1.42	1.44	1.43	1.49	1.4	1.42	1.74
	u_{bb}	0.60	0.02	0.40	0.40	0.20	0.50	0.40	0.60	0.90	0.80	0.90	0.80	0.04

从结果可以看出,3 个标准物质均匀性检验中,大部分元素的相对标准偏差(RSD)小于 5%。经单因素方差检验 3 个标准物质候选物所有元素的 F 实测值均小于 F 临界值 $F_{0.05}(24,25) = 1.96$, 综合判断样品的均匀性良好。

2.2 稳定性检验

本次研制的高磷铁矿石标准物质长期稳定性按照 JJF 1343—2012 规范“先密后疏”的原则分别在

0、1、3、6、12 个月时定期取样分析,每个高磷铁矿石标准物质随机抽取 2 瓶样品,每瓶称 2 份进行分析。稳定性检验指标及各指标分析方法均与均匀性检验一致。稳定性检验考察期为一年,采用直线拟合法,直线拟合斜率 $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$, 各组分无方向性变化和统计学上的明显差异,表明高磷铁矿石样品各元素是稳定的(表 4)。

表 4 稳定性检验结果

Table 4 Stability test results of candidates

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content (%)												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	K ₂ O	Na ₂ O	Fe	MnO	CaO	MgO	FeO	LOI	
GPFe-1	\bar{x}	40.7	4.22	0.131	0.276	0.031	0.009	35.1	0.041	0.279	0.227	0.278	3.31	
	b_1	-0.0067	0.0001	-0.0004	0.0003	-0.00001	-0.00004	0.0071	-0.00002	0.0001	-0.0003	0.0012	-0.0037	
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0248	0.0044	0.0017	0.0007	0.0004	0.0001	0.0183	0.0002	0.0024	0.0022	0.0025	0.0217	
	u_s	0.10	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0002	0.10	0.001	0.01	0.01	0.01	0.10	
GPFe-2	\bar{x}	28.6	4.8	0.146	0.74	0.231	0.066	41.5	0.073	1.87	0.336	0.554	2.78	
	b_1	-0.0002	0.0032	0.0007	-0.0011	0.0002	0.0004	0.0086	0.0001	0.0015	0.0001	-0.0004	-0.0011	
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0156	0.018	0.002	0.0036	0.0041	0.0008	0.036	0.0006	0.0114	0.0022	0.0029	0.0071	
	u_s	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.002	0.10	0.002	0.03	0.01	0.01	0.02	
GPFe-3	\bar{x}	9.48	3.77	0.124	1.7	0.175	0.057	51.4	0.504	5.36	0.487	0.346	2.35	
	b_1	-0.0061	0.0042	0.00003	-0.0035	0.0001	0.0001	0.0041	0.0002	0.0053	0.0003	0.0008	0.0017	
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0155	0.006	0.0004	0.0044	0.0006	0.0013	0.0126	0.0019	0.0078	0.0065	0.002	0.0098	
	u_s	0.04	0.02	0.001	0.01	0	0	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content ($\mu\text{g/g}$)												
		S	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	Sr	Ba	V	As	Hg
GPFe-1	\bar{x}	57	14.8	20.8	91.1	46.3	41.3	34.8	75.3	121	111	322	12.6	0.052
	b_1	-0.0105	0.0071	-0.051	0.121	0.1138	-0.0062	0.0324	0.0048	-0.1319	0.0433	-0.0876	0.0114	0.0001
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.5312	0.0709	0.2227	0.4711	0.2117	0.2308	0.0922	0.5526	0.302	0.3157	0.1732	0.0539	0.0003
	u_s	1.5	0.20	0.60	1.3	0.60	0.60	0.30	1.5	0.80	0.90	0.50	0.20	0
GPFe-2	\bar{x}	136	5.53	25.6	113	48.9	84.5	35.1	31.9	187	83.9	439	50.9	0.024
	b_1	0.1643	-0.0139	0.0095	-0.0476	0.02	0.1148	-0.05	-0.0667	-0.0343	-0.0033	-0.1891	-0.0067	0.00007
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.4247	0.0371	0.0572	0.5118	0.5342	0.2856	0.1392	0.1923	0.1821	0.3546	0.549	0.5545	0.0002
	u_s	1.2	0.10	0.20	1.4	1.5	0.80	0.40	0.50	0.50	1.00	1.50	1.50	0.001
GPFe-3	\bar{x}	41.5	7.03	104	115	30.5	60.1	40.7	40.8	163	172	486	125	9.46
	b_1	0.0319	0.0034	0.0314	-0.0729	0.0081	0.1133	0.0076	0.21	0.0205	0.1552	0.0157	0.0795	0.0022
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.2625	0.0245	0.7101	0.1181	0.3522	0.1574	0.3892	0.2321	0.2109	0.6929	0.5857	0.176	0.0134
	u_s	0.70	0.07	2.00	0.30	1.00	0.40	1.1	0.60	0.60	1.9	1.6	0.50	0.04

3 定值分析及不确定度评定

3.1 定值成分与分析方法

根据国家一级标准物质技术规范,本次高磷铁矿石定值采用多家实验室协作定值,共邀请了我国11家通过国家计量认证或国家实验室认可的实验室协作定值,参加定值的单位有:国家地质实验测试中心、中南冶金地质测试中心、安徽省地质实验研究所、山东省地质实验研究所、江苏省地质调查研究院测试研究所、西安地质调查中心、天津地质调查中心、中国冶金地质总局山东局测试中心、辽宁省地质矿产研究所、湖北省地质实验研究所、武汉地质调查中心。定值方法选用准确可靠的分析方法,主要成矿元素和主成分(SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、P、K₂O、Na₂O、Fe、MnO、CaO、MgO、FeO、LOI)测试以重量法、容量法等经典化学分析方法为主,微量元素(Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Sr、Ba、V、As、Hg、S)的测定主要选用灵敏度高、干扰小的火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法。每个实验室对每个组分从2瓶(最小单元)中取样分析,每瓶称2份进行分析,每个组分提供至少4个测量数据。定值组分共25个,定值组分包括SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、P、K₂O、Na₂O、Fe、MnO、CaO、MgO、FeO、LOI、S、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、Cd、Sr、Ba、V、As和Hg。各组分所采用的具体定值分析方法见表5。

表5 各元素定值采用的样品分解和分析方法

Table 5 Sample decomposition and analytical methods used for the certification of high-phosphorus iron ore reference materials

组分 Component	样品分解方法 Decomposition method	测定方法 Analytical method	组分 Component	样品分解方法 Decomposition method	测定方法 Analytical method
SiO ₂	DMA, FUS	GR, XRF	Pb	DF, DFC	AAS, ICP-MS
Al ₂ O ₃	DF, FUS	COV, ICP-OES, XRF	Zn	DF, FU	AAS, ICP-OES
TiO ₂	DMA, FUS	COL, ICP-OES, XRF	Cr	DF, FU, DFC	AAS, ICP-MS
P	FU, FUS	COL, XRF	Ni	DF, FU, DFC	AAS, ICP-MS, ICP-OES
K ₂ O	DF, FU, FUS	AAS, ICP-OES, XRF	Co	DF, DFC	AAS, ICP-MS
Na ₂ O	DF, FU, FUS	AAS, ICP-OES, XRF	Cd	DF, DFC	GAAS, ICP-MS
Fe	DF, FU	COV, ICP-OES	Sr	DF, DFC	ICP-MS, ICP-OES
MnO	FU, FUS	AAS, ICP-OES, XRF	Ba	DF, DFC	ICP-MS, ICP-OES
CaO	DMA, FU, FUP	AAS, COV, ICP-OES	V	DF, DFC	ICP-MS, ICP-OES
MgO	DMA, FU	AAS, ICP-OES	As	DA, DFC	AFS, ICP-MS
FeO	DF	COV	Hg	DA	AFS
LOI	COB	GR	S	COB	COV, CS
Cu	DF, DFC	AAS, ICP-MS			

注:样品分解方法为DA—王水分解;DF—含氢氟酸的混合酸分解;DFC—混合酸密闭分解;FUP—氨水溶解;FU—熔融;COB—燃烧法;DMA—混合酸分解;FUS—熔片法。

测定方法为XRF—X射线荧光光谱法;GR—重量法;ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法;AFS—原子荧光光谱法;AAS—火焰原子吸收光谱法;COL—比色法;COV—容量法;CS—高频红外吸收光谱法;GAAS—石墨炉原子吸收光谱法。

3.2 数据统计处理

3种标准物质,每种定值25个成分,11个实验室分别对每一成分提供4个重复测量的元素数据,原始数据进行初步汇总后,先从技术方法上审核原始数据,剔除粗大误差的数据及测试精度差的数据,有明显系统偏倚或精度差的数据组,提请有关实验室进行复核或予以剔除。复核后的数据按照JJF 1343—2012要求,计算各实验室数据的平均值和标准偏差,首先对各实验室数据进行科克伦(Cochran)检验,有显著性差异的数据组进行技术审查后决定取舍(剔除的数据组不参与后续的处理),以各实验室的平均值为统计单元,采用格拉布斯法(Grubbs)和迪克逊法(Dixon)进行离群值检验。经检验,3个高磷铁矿石标准物质以平均值统计的有效数据组为825个,经Grubbs法和Dixon检验剔除离群值23个。

3.3 认定值的确定

采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态分布检验,首先对原始独立测定数据进行正态性检验,当数据为正态分布或近似正态分布时,以算术平均值为最佳估计值,当数据集属偏态分布时以中位值为最佳估计值。本次研制的3个高磷铁矿石标准物质大部分为正态分布,以算术平均值为最佳估计值,偏态分布或数据组数少于8个,方法精度低,不确定度较大的组分定为参考值,参考值数据带括号表示。

3.4 不确定度的评定

标准物质不确定度的评定一直都属于探讨的问题^[28],表达也不尽统一,我国标准物质证书中大都只给出标准偏差和数据数供使用者估计不确定度作参考。本次高磷铁矿石标准物质研制过程中,依据规范 JJF1343—2012 的要求,标准物质的不确定度主要由其均匀性不确定度(u_{bb})、稳定性不确定度(u_s)和定值不确定度(u_{char})三部分构成。标准物质的合成标准不确定度(u_{CRM}):

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

式中:均匀性不确定度 $u_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}}$ (n 表示组内测量次数)。

若由于均匀性测定的方法重现性不好,造成 $s_1^2 < s_2^2$, 此时均匀性产生的标准偏差:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \times \sqrt[4]{\frac{2}{v_2}}$$

稳定性不确定度 $u_s = s(b_1) \times t$ (式中 t 表示最后一次稳定性试验的时间)。

定值不确定度: $u_{char} = s/\sqrt{n}$ (式中 s 为实验室平均值数据间的标准偏差, n 为实验室平均值数据数)。

使用扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$, 表示最终不确定度的值 ($k=2$, 对应置信概率 95%)。数字修约采用“只入不舍”的规则。本批标准物质的认定值和扩展不确定度见表 6 (带括号的认定值为参考值)。

3.5 溯源性的建立

为控制主要误差源,尽可能减少误差,本标准物质研制工作主要采取了如下具体措施保证其溯源性^[29-30]:①用作校正曲线的标准溶液由标准物质或基准物质配制,可溯源到测量国际单位制。②所使用的仪器设备及计量器具按国家计量部门有关规定进行检定或校准,确保量值准确可靠,可溯源到国家标准。③所选用的定值分析方法是经实践经验证明为成熟的准确可靠的方法。④保证分析试剂和水的高纯度,每次分析进行空白试验,减空白和背景校正正确、合理。⑤各单位进行定值测试过程中,采用国家一级标准物质进行质量监控 (GBW07825、GBW07112),确保数据结果的可靠性,质量监控样品测试结果见表 7,各元素实测结果的平均值与认定值比较,大部分元素相对误差 (RE) 均比较小,测定平均值在认定值不确定范围之内。⑥所有参加定值的单位都要求通过国家级计量认证或认可,并多次参加过标准物质定值工作,具有丰富的标准物质

表 6 标准物质的认定值与扩展不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainty of the 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		
		GPF _e -1	GPF _e -2	GPF _e -3
SiO ₂	%	40.74 ± 0.20	28.57 ± 0.20	9.37 ± 0.10
Al ₂ O ₃	%	4.22 ± 0.03	4.78 ± 0.08	3.78 ± 0.10
TiO ₂	%	0.138 ± 0.010	0.146 ± 0.010	0.137 ± 0.010
P	%	0.285 ± 0.010	0.735 ± 0.020	1.73 ± 0.05
K ₂ O	%	0.033 ± 0.003	0.225 ± 0.010	0.174 ± 0.010
Na ₂ O	%	(0.008)	0.057 ± 0.002	0.055 ± 0.010
Fe	%	35.18 ± 0.20	41.46 ± 0.20	51.44 ± 0.13
MnO	%	0.043 ± 0.002	0.074 ± 0.003	0.471 ± 0.040
CaO	%	0.249 ± 0.020	1.94 ± 0.04	5.33 ± 0.07
MgO	%	0.225 ± 0.020	0.332 ± 0.020	0.516 ± 0.040
FeO	%	0.255 ± 0.020	0.543 ± 0.030	(0.335)
LOI	%	3.26 ± 0.20	2.75 ± 0.20	2.36 ± 0.10
S	μg/g	(57)	135.9 ± 3.3	41.5 ± 1.8
Cu	μg/g	11.26 ± 1.00	5.52 ± 0.40	6.9 ± 0.4
Pb	μg/g	19.1 ± 1.6	27.59 ± 1.70	103.8 ± 5.0
Zn	μg/g	93.33 ± 6.00	114.1 ± 3.8	116.4 ± 5.4
Cr	μg/g	47.79 ± 3.10	50.66 ± 3.40	31.36 ± 3.60
Ni	μg/g	40.63 ± 1.70	84.75 ± 1.60	61.6 ± 1.7
Co	μg/g	35.08 ± 1.50	37.23 ± 1.70	41.45 ± 2.90
Cd	μg/g	65.3 ± 9.9	(29.51)	38.42 ± 3.00
Sr	μg/g	117.3 ± 3.6	189.4 ± 6.8	162.4 ± 4.4
Ba	μg/g	108.1 ± 4.8	81.15 ± 3.20	173.2 ± 5.4
V	μg/g	323.7 ± 6.4	431.9 ± 10.6	493.7 ± 14.3
As	μg/g	12.51 ± 0.50	51.38 ± 1.90	129.9 ± 11.2
Hg	μg/g	(0.053)	(0.02)	(0.01)

定值经验,组织有经验的分析者承担定值分析,保证分析质量。

4 结论

本次研制的标准物质在研制过程严格按照 ISO 导则 35 和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的要求执行。所研制的高磷铁矿石标准物质定值组分多,包括造岩元素及成矿元素、矿评意义的微量元素等共 25 项;铁含量范围为 35.18% ~ 51.44%;磷含量范围为 0.285% ~ 1.73%,磷和铁的含量都具有一定梯度,基本覆盖高磷铁矿的含量范围。采用 11 家实验室联合定值的方式,将经典的化学分析方法与现代仪器分析相结合,保证了分析结果的准确可靠。

本文研制的标准物质不确定度使用扩展不确定度并充分考虑了由均匀性和稳定性引入的不确定度,

表7 标准物质质量监控结果

Table 7 Quality control results of the reference materials

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content (%)												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	K ₂ O	Na ₂ O	Fe	MnO	CaO	MgO	FeO	S	Cu*
GBW07825	认定值 Certified value	16.3	2.58	0.138	0.138	0.91	0.035	49.5	0.256	0.91	0.98	7.66	0.065	14
	\bar{x}	16.18	2.55	0.14	0.135	0.92	0.034	49.4	0.26	0.9	1.01	7.6	0.067	16
	RE(%)	0.74	1.16	1.45	2.17	1.1	2.86	0.2	1.56	1.1	3.06	0.78	3.08	7.14
GBW07112	认定值 Certified value	35.69	14.14	7.69	0.012	0.15	2.11	17.31	0.193	9.86	5.25	13.36	0.37	28.3
	\bar{x}	35.52	14.21	7.68	0.012	0.15	2.1	17.32	0.19	9.85	5.18	13.35	0.368	28.5
	RE(%)	0.64	0.49	0.13	0	0	0.47	0.06	1.6	0.1	1.33	0.07	0.54	0.71

样品编号 Sample	项目 Parameter	组分含量 Component content (μg/g)										
		Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	Sr	Ba	V	As	Hg
GBW07112	认定值 Certified value	5.16	118	14.5	69	93	0.09	612	86.2	768	0.21	0.0050
	\bar{x}	5	114	14.3	70.1	91.9	0.07	634	84.8	758	0.23	0.005
	RE(%)	3.1	3.39	1.38	1.59	1.2	22.22	3.59	1.62	1.3	9.52	0

注：* 组分含量单位为 μg/g。

不确定度评价更全面、客观科学,该评定方法对于其他标准物质不确定度评定有一定的借鉴作用。该批标准物质的主要技术特性如定值方法、定值准确度、稳定性等达到同类标准物质水平,与现有的铁矿石标准物质系列互为补充,进一步完善了不同基体类型的铁矿石标准物质。可用于实验室内日常测试质量监控、仪器校准和方法准确度评价,可满足当前正在进行的高磷铁矿勘探开发工作的急需,为高磷铁矿产品分析测试提供计量基础。

5 参考文献

[1] 张亮,杨卉芃,冯安生,等. 全球铁矿资源开发利用现状及供需分析[J]. 矿产保护与利用,2016(6): 57-63.
Zhang L, Yang H P, Feng A S, et al. Study on utilization and analysis of supply and demand of global iron ore resources [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(6): 57-63.

[2] 崔立伟,夏浩东,王聪,等. 中国铁矿资源现状与铁矿实物地质资料筛选[J]. 地质与勘探,2012,48(5): 894-905.
Cui L W, Xia H D, Wang C, et al. Current status of iron-ore resources in China and screening of object iron-ore geological data [J]. Geology and Exploration, 2012, 48(5): 894-905.

[3] 阴江宁,肖克炎,娄德波. 中国铁矿预测模型与资源潜力分析[J]. 地学前缘,2018,25(3):107-117.

Yin J N, Xiao K Y, Lou D B. Prediction model and resource potential of iron in China [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 107-117.

[4] 范松梅,沙景华,闫晶晶,等. 中国铁矿石资源供应风险评价与治理研究[J]. 资源科学,2018,40(3): 507-515.
Fan S M, Sha J H, Yan J J, et al. Risk assessment and management of iron ore resource supply in China [J]. Resources Science, 2018, 40(3): 507-515.

[5] 刘云勇,贺爱平,秦元奎,等. 中国宁乡式铁矿[M]. 北京:冶金工业出版社,2017.
Liu Y Y, He A P, Qin Y K, et al. Chinese Ningxiang Iron Ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017.

[6] 韩跃新,孙永升,高鹏,等. 高磷鲕状赤铁矿开发利用现状及发展趋势[J]. 金属矿山,2012(3):1-5.
Han Y X, Sun Y S, Gao P, et al. Exploitation situation and development trend of high phosphorus oolitic hematite [J]. Metal Mine, 2012(3): 1-5.

[7] 杨舒萍,卿山,邓文龙,等. 高磷铁矿工艺矿物学研究[J]. 工业加热,2015,44(1):44-47.
Yang S P, Qing S, Deng W L, et al. Study on technological mineralogy of high phosphorus iron ore [J]. Industrial Heating, 2015, 44(1): 44-47.

[8] 贺爱平. 鄂西高磷铁矿选冶技术及开发方式探讨[J]. 资源环境与工程,2013,27(5):688-693.
He A P. Discussion on beneficiation & metallurgy technology and development mode of high phosphorus iron ore, Western Hubei [J]. Resources Environment &

- Engineering,2013,27(5):688-693.
- [9] 艾光华,李晓波,周源.高磷铁矿石脱磷技术研究现状及发展趋势[J].有色金属科学与工程,2011,2(4):53-58.
Ai G H, Li X B, Zhou Y. Research status and trend of the dephosphorization technology of high-phosphorus iron ore [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(4): 53-58.
- [10] 黄凯,修祎帆,郭占成,等.高磷铁矿脱磷技术现状及磷资源化提取新方法[J].钢铁,2016,51(10):1-5.
Huang K, Xiu Y F, Guo Z C, et al. Advance in dephosphorisation of high phosphorus iron ore and new technology of recovering phosphorus as a resource [J]. Iron and Steel, 2016, 51(10): 1-5.
- [11] 郭威,孙永升,杨耀辉.高磷鲕状赤铁矿脱磷处理研究进展[J].矿产综合利用,2014(6):15-19.
Guo W, Sun Y S, Yang Y H. Research progress of dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014 (6): 15-19.
- [12] 朱德庆,王浩,潘建,等.机械活化强化高磷粗铁精矿酸浸脱磷的工艺及机理[J].中南大学学报(自然科学版),2017,48(3):553-561.
Zhu D Q, Wang H, Pan J, et al. Technology and mechanism of mechanical activation enhancing acid leaching dephosphorization of high phosphorus rough iron ore concentrate [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(3): 553-561.
- [13] 向杰,肖春桥,刘婷婷,等.4种添加剂对黑曲霉脱除高磷铁矿中磷的影响[J].矿冶工程,2016,36(4):76-79.
Xiang J, Xiao C Q, Liu T T, et al. Effects of four additives on dephosphorization of high-phosphorus iron ore by aspergillus niger [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(4): 76-79.
- [14] 肖婉琴.云南某高磷铁矿直接还原同步脱磷试验研究[J].矿冶,2017,26(3):5-8.
Xiao W Q. Study of direct reduction and synchronous dephosphorization for high-phosphorus hematite from Yunnan [J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 5-8.
- [15] 王辉,张建松,孙瑞靖,等.高磷铁矿气化脱磷理论及试验研究[J].钢铁钒钛,2018,39(2):110-114.
Wang H, Zhang J S, Sun R J, et al. Theoretical and experimental study on gasification dephosphorization in high-phosphorus iron ore [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(2): 110-114.
- [16] 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.
- [17] Weis U, Schwager B, Nohl U, et al. Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2015 [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(4): 599-601.
- [18] 黄宏库,程志中,刘妹,等.铬铁矿标准物质研制[J].化学分析计量,2010,19(5):4-6.
Huang H K, Cheng Z Z, Liu M, et al. Development of reference materials of chromite [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2010, 19(5): 4-6.
- [19] 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.
- [20] 程志中,顾铁新,范永贵,等.九个铁矿石标准物质研制[J].岩矿测试,2010,29(3):305-308.
Cheng Z Z, Gu T X, Fan Y G, et al. Preparation of nine iron reference materials of GFe1-GFe9 [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 305-308.
- [21] 谢承祥,李厚民,王瑞江,等.中国查明铁矿资源储量的数量、分布及保障程度分析[J].地球学报,2009,30(3):387-394.
Xie C X, Li H M, Wang R J, et al. Analysis of the quantity and distribution of the total identified iron resources in China and their supply capability [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, 30(3): 387-394.
- [22] 刘云勇,姚敬劬,万传辉.鄂西泥盆纪沉积铁矿成矿元素和主要伴生元素分布规律[J].资源环境与工程,2016,30(1):17-24.
Liu Y Y, Yao J Q, Wan C H. Distribution law of the ore-forming element and major associated elements in the devonian sedimentary iron deposits, Western Hubei [J]. Resources Environment and Engineering, 2016, 30(1): 17-24.
- [23] 郑赫.鄂西宁乡式铁矿地球化学特征及对成矿环境的指示[D].北京:中国地质大学(北京),2016.
Zheng H. Geochemical Characteristics of Ningxiang-type Iron Deposits in the West of Hubei Province and Their Implication for Metallogenic Environment [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [24] 王树林,黄志良,杨超,等.鄂西某高磷铁矿中磷的赋存状态[J].有色金属工程,2014,4(2):58-60.
Wang S L, Huang Z L, Yang C, et al. The existent states

- of phosphorus in a high phosphorus iron ore in Western Hubei[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2014, 4(2): 58–60.
- [25] Botha A, Ellison S, Linsinger T, et al. Outline for the revision of ISO Guide 35[J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2013, 18: 115–118.
- [26] 宋丽华, 郝原芳, 杨柳, 等. 地质标准物质的研制方法[J]. *地质与资源*, 2013, 22(5): 419–421.
Song L H, Hao Y F, Yang L, et al. Preparation on method of geochemical reference materials [J]. *Geology and Resources*, 2013, 22(5): 419–421.
- [27] 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 M, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of seven reference materials for floodplain sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 558–571.
- [28] 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. Discussion about the assessment method of the uncertainty degree of certified values from ore gold reference materials [J]. *Gold*, 2015, 36(9): 80–82.
- [29] 曾美云, 刘金, 邵鑫, 等. 磷矿石化学成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 633–640.
Zeng M Y, Liu J, Shao X, et al. Preparation of phosphate ore concentrate reference materials [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 633–640.
- [30] 赵晓亮, 李志伟, 王焯, 等. 铌钽精矿标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 687–694.
Zhao X L, Li Z W, Wang Y, et al. Preparation and certification of niobium – tantalum concentrate reference materials [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 687–694.

Preparation of High – phosphorus Iron Ore Reference Materials for Chemical Composition Analysis

ZENG Mei – yun, CHEN Yan – bo, LIU Jin, WANG Di – min

(Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The contents of phosphorus and iron in high – phosphorus iron ore form a certain gradient, covering the content range of high – phosphorus iron ore.
- (2) 25 components with certified values in high – phosphorus iron ore include major elements and trace elements.
- (3) The method of certified value, uncertainty evaluation and accuracy achieve the same level of as reference materials.

ABSTRACT

BACKGROUND: The analysis and testing process of high – phosphorus iron ore requires quality control of standard materials with similar matrix components, moderate content and fixed value components. At present, there are no certified reference materials available for high – phosphorus iron ore chemical composition analysis in China. The available iron ore reference materials in China and abroad have different matrix compositions and phosphorus contents. Phosphorus content is mostly less than 0.25%, while phosphorus content in high – phosphorus iron ore is higher than 0.25%. It is difficult to meet the analytical quality control requirements of high – phosphorus iron ore products with these reference materials.

OBJECTIVES: To develop three high – phosphorus iron ore reference materials with contents of iron and phosphorus forming a certain gradient and covering the content range of high phosphorus iron ore.

CANDIDATES CHARACTERISTICS: The sample GPF_e – 1 is composed of 40% metallic minerals, 25% quartz, 15% colloidal phosphate, 20% oolitic chlorite, clay mineral, apatite, carbonate minerals, rock debris and a small amount of organic matter. The metal minerals are hematite, limonite and pyrite. The contents of iron and phosphorus are 31% – 37% and 0.1% – 0.5%, respectively. The sample GPF_e – 2 consists of 40% hematite,

5% limonite, 55% gangue mineral, and minor collophanite and pyrite. The iron and phosphorus contents in GPF_e-2 are 38% - 44% and 0.6% - 1.0%, respectively. The sample GPF_e-3 is composed of 70% metallic minerals (hematite, limonite, pyrite), 5% quartz, 1% colophane, 3% chlorite, 1% cuttings, and minor apatite and calcite. The contents of iron and phosphorus in this sample are 48% - 55% and 1.4% - 2.0%, respectively.

METHODS: The samples of high-phosphorus iron ores were collected from the western Hubei Yelangping mining area in Zigui county of Yichang city, the Enshi Changling mining area (Wuhan iron and steel corporation mining area), and the Huoshaoping mining area in Changyang county of Yichang city (Bao Steel Group Changyang mining area). Uniformity and stability were tested for 25 components of SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P, K₂O, Na₂O, Fe, MnO, CaO, MgO, FeO, LOI, S, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Cd, Sr, Ba, V, As and Hg. Uniformity test was evaluated by variance analysis *F* test and relative standard deviation of test results. Stability test was evaluated by linear fitting and *t*-test.

RESULTS: Three samples were homogeneous and stable. The RSD of major elements and trace elements of 3 samples was less than 5%. The *F* value of variance test was less than the critical value $F_{0.05}(24, 25) = 1.96$, indicating that all the components of 3 samples were homogeneous. The stability test showed that the components of 3 samples had no directional change and statistically significant differences, indicating that the elements in the 3 samples were stable. The verified value was tested by 11 laboratories and by two or more different principles. The verified value components included 25 major elements and trace elements. Three components of Na₂O, S and Hg of GPF_e-1 had reference values, whereas other 22 components had certified values and uncertainties. The contents of iron and phosphorus in GPF_e-1 were 35.18% ± 0.20% and 0.285% ± 0.010%, respectively. Two components of Cd and Hg in GPF_e-2 had reference values, and other 23 components had certified values and uncertainties. The contents of iron and phosphorus in GPF_e-2 were 41.46% ± 0.20% and 0.735% ± 0.020%, respectively. Two components of FeO and Hg in GPF_e-3 had reference values, while other 23 components had certified values and uncertainties. The contents of iron and phosphorus in GPF_e-3 were 51.44% ± 0.13% and 1.73% ± 0.05%, respectively.

CONCLUSIONS: The developed high-phosphorus iron ore reference materials meet the requirements for exploration, evaluation, and comprehensive utilization of high-phosphorus iron ore.

KEY WORDS: high-phosphorus iron ore; reference materials; uniformity; stability; certified values

关于出版国际 SCI 期刊《X - Ray Spectrometry》中国专辑的征文通知

《X - Ray Spectrometry》, ISSN 0049 - 8246, 是由 Wiley 出版集团出版发行的国际 SCI 期刊。根据《X - Ray Spectrometry》编委会讨论商定, 拟于 2019 年出版《X - Ray Spectrometry》中国专辑。现中国地质学会岩矿测试技术专业委员会组织征集符合《X - Ray Spectrometry》标准和范围的中国作者英文论文。凡未公开发表, 采用 X 射线光谱技术开展的理论、应用及仪器研发论文均可投稿。

投稿邮箱: ykcs_zazhi@163.com。请在邮件标题中注明:《X - Ray Spectrometry》投稿。

收稿截止时间: 2019 年 6 月 30 日