

田宗平, 彭君, 王干珍, 等. 石煤钒矿成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 111 - 120.

TIAN Zong-ping, PENG Jun, WANG Gan-zhen, et al. Preparation of Standard Materials for Composition Analysis of Stone Coal Vanadium Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 111 - 120. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202001070008]

石煤钒矿成分分析标准物质的研制

田宗平, 彭君*, 王干珍, 易晓明, 曹健, 秦毅
(湖南省地质测试研究院, 湖南长沙 410007)

摘要: 石煤钒矿资源的开发和合理利用需要对其成分进行准确的分析测试和质量控制。目前, 国内外尚未有石煤钒矿成分分析的标准物质, 现有钒成分分析标准物质无论是其五氧化二钒含量, 还是定值成分都无法满足我国对石煤钒矿勘查、开发和研究需要。本文对采自湖北省崇阳县小源冲钒矿、湖南省芷江县牛牯坪钒矿、湖南省古丈县岩头寨钒矿和湖南省凤凰县黑冲钒矿等4个大型石煤钒矿区样品开展了标准物质研制工作, 研制了4个石煤钒矿成分分析标准物质(GBW07875、GBW07876、GBW07877、GBW07878)。将矿层样品、顶底板岩石和人工剥离高品位样品, 经过颚式初碎、对辊中碎、粗粒过筛混匀、配矿混匀、盘式细磨、细粒过筛、灭活混匀等加工处理, 经初检合格后, 装瓶和编号。随机抽取的4×35瓶样品进行均匀性检验, $F_{\text{实测值}}$ 均小于 $F_{0.05}(34, 70) = 1.60$, 且相对标准偏差(RSD)在0.31%~7.48%之间, 表明样品的均匀性好。对随机抽取样品进行长期稳定性检验和短期稳定性检验, 结果没有发现统计学意义的明显差异, 表明样品的稳定性良好。通过9家实验室参加协作定值研究, 定值成分包括 V_2O_5 、C 和 SiO_2 等共16种成分, 其中4个石煤钒矿成分分析标准物质中的 V_2O_5 的质量分数分别为0.63%、0.86%、1.55%、3.99%, 涵盖边界品位0.50%、工业品位0.70%、富矿品位 $\geq 1\%$, 碳含量分别为2.40%、3.46%、5.60%、7.27%。本批次4个标准物质的研制成功, 可为石煤钒矿的科学利用和研究提供参考和借鉴。

关键词: 石煤钒矿; 标准物质; 成分分析; 定值

要点:

- (1) 石煤钒矿成矿元素 V_2O_5 成分含量覆盖石煤钒矿各个品位段含量范围。
- (2) 对石煤钒矿中的成矿元素、微量元素和有害元素等16种成分含量进行定值。
- (3) 新型合金磨盘制备样品和对 V_2O_5 含量采用间接量值溯源。

中图分类号: TQ421.31 **文献标识码:** A

石煤钒矿是我国主要的钒矿资源之一, 分布广泛, 储量丰富^[1-3]。从20世纪50年代我国发现石煤中含钒开始, 科技工作者开展了广泛的石煤钒矿地质勘查^[4-6]和应用研究工作^[7-17]。研究发现, 我国各地石煤中 V_2O_5 含量含量悬殊, 含量低于0.50%的占60%, 严格地说石煤中 V_2O_5 含量应达到0.70%以上才具有工业开采价值。提供准确可靠的分析测试数据是评价石煤钒矿是否具有应用价值的基础,

是保证分析数据质量的前提。

近年来, 科研工作者开展了多种矿物成分分析标准物质研制^[18-21], 但是对于钒成分分析标准物质的国内外研究较少。经COMAR信息库查询发现, 国外有15种钒矿成分分析标准物质, 其中南非有SARM8、SARM9、SARM59、SARM61、SARM131和SARM146共六个(V_2O_5 含量在0.140%~0.420%之间); 美国有SRM694和SRM670(V_2O_5 含量分别

收稿日期: 2020-01-10; 修回日期: 2020-09-26; 接受日期: 2020-11-11

基金项目: 国土资源部公益性行业专项基金资助项目“黑色岩系(石煤)钒矿标准物质研制”(201411107-3)

作者简介: 田宗平, 研究员级高级工程师, 从事地质实验测试、湿法冶金和标准物质研制等研究。

E-mail: hnxx-tianzongping@163.com。

通讯作者: 彭君, 博士, 高级工程师, 从事地质实验测试技术开发应用和标准物质研制等研究。

E-mail: pengjun6539@126.com。

为0.310%和0.660%);瑞典有JK28A、JK29A和JK42A(V_2O_5 的含量分别为0.210%、0.266%和0.251%);俄罗斯有1436-88和281-89(V_2O_5 含量分别为0.122%和0.210%);荷兰有SX58-04和SX58-05两个标准物质(V_2O_5 含量分别为0.581%和0.243%)。我国现有钒成分分析标准物质仅有钒钛磁铁矿(原矿)GBW07224和GBW07225(V_2O_5 含量分别为0.313%和0.258%)、钒钛磁铁矿(精矿)GBW07226a(V_2O_5 含量为0.572%)、钒钛磁铁矿(尾矿)GBW07227(V_2O_5 含量为0.059%)、钒钛磁铁矿GBW(E)070126~GBW(E)070131(V_2O_5 含量在0.251%~0.834%之间)^[22]。总体上来说,目前国内外钒成分分析标准物质都是以钒钛磁铁矿为原料研制而成的标准物质,而且 V_2O_5 含量相对较低,我国最高含量GBW(E)070130的 V_2O_5 含量为0.834%,而美国的SRM670的 V_2O_5 含量为0.660%,且均没有与石煤钒矿大部分伴生有用和有害成分的定值。

本文按照一级标准物质技术规范(JJF 1006—94)要求开展石煤钒矿成分分析标准物质研制工作。在对湖南、湖北、江西和贵州等地石煤钒矿矿区地质资料研究的基础上,开展了候选物产地与矿石特征研究,最终确定在湖北省崇阳县小源冲矿区(HB-XYC)、湖南省芷江县牛牯坪矿区(HN-NGP)、湖南省古丈县岩头寨矿区(HN-YTZ)和湖南省凤凰县黑冲矿区(HN-HC)四个典型的石煤钒矿矿区采集8个样品(编号Y1~Y8)。然后根据候选物中五氧化二钒含量的梯度需要,配制成4个具有五氧化二钒品位梯度水平的石煤钒矿标准物质候选物(编号GV-1~GV-4)。通过9家实验室采用经典化学分析方法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和波长色散X射线荧光光谱法分析方法相结合进行合作定值,依据一级标准物质研制规范和标准物质定值的通用原则及统计学原理,经过对定值测试数据的统计处理,确定了本次研制的4个石煤钒矿成分分析标准物质的标准值和不确定度。成功研制了4个覆盖边界品位、工业品位、富矿品位含量的国家一级石煤钒矿成分分析标准物质,其定值成分包括五氧化二钒、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、磷、硫、碳、铜、铅、锌、镍、镉、钼、砷、银和铀共16种成分。该系列成分分析标准物质能满足目前石煤钒矿勘探、冶炼提钒和科学研究等领域对石煤钒矿成分分析标准物质的需要,并为现代大型分析仪器在石煤钒矿资源综合利用和质量控制方面提供参考和借鉴。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的产地与特征

在湖北省崇阳县小源冲矿区钒矿、湖南省芷江县牛牯坪矿区钒矿、湖南省古丈县岩头寨矿区钒矿和湖南省凤凰县黑冲矿区钒矿4个矿区现场踏勘和取样,并进行各矿区矿石的岩矿鉴定、能谱测定、X射线荧光光谱测定、钒的价态和物相测定等研究。结果表明:矿石中的硅质、炭(有机)质、黏土质、云母类岩石的矿物组成及结构、构造特征明显且相似,均未见钒的独立矿物;矿石主要矿物组分为石英、白云母、钒的氧化物、赤铁矿等,且谱图相似;具有化学成分相近,以二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁和钡、钛、钒为主要组分的共同特征;价态与物相分析结果亦相似。因此,从上述4个矿区中任意矿区采集候选物样品,均较好地保证了样品的代表性和适应性,能够满足石煤钒矿成分分析标准物质研制的需要。

1.2 候选物的采集与制备

根据候选物产地与特征研究结果,按照JJF 1006—94要求采集了8个样品(Y1~Y8),然后对采集的样品分别用颚式和对辊破碎机破碎至全部通过1mm标准筛,采用双锥混料机进行不少于96h的混匀,再进行不少于5次的样品中五氧化二钒含量测定。然后根据石煤钒矿成分分析标准物质研制要求和一个矿区制备一个标准物质样品的原则,采用重量法和五氧化二钒含量加权法进行配矿,用双锥混料机混合96h以上,配制成4个石煤钒矿标准物质候选物(GV-1~GV-4),用新型合金磨盘机粉碎至全部通过0.097mm标准筛。在105℃的烘箱中烘干、灭活24h,用双锥混料机进行不少于96h的充分混匀,再进行不少于12次的候选物中五氧化二钒含量的均匀性初检,初检合格后分装成100g/瓶的最小包装单元。

样品采集与制备情况结果见表1,详细制备方法见文献[23-24]。

1.3 候选物粒度检查

从最小包装单元中随机抽取4×3瓶样品,采用激光粒度分布测试仪进行粒度测定,12瓶样品粒度测定结果的累计分布和频度分布与图1粒度分布图相似,从图1中看出粒度呈现典型的正态分布特征,且粒度小于100 μm 的样品均在99.5%以上,满足DZ/T 0130.2—2006对样品的粒度要求。

表1 候选物的采集与制备

Table 1 Collection and preparation of candidates

候选物编号	矿区名称	候选物样品采集与制备					标准物质样品配制与制备				
		样品编号	描述	粒度 (mm)	质量 (kg)	五氧化二钒含量 (%)	分取质量 (kg)	总质量 (kg)	粒度 (mm)	五氧化二钒含量 (%)	分装数 (瓶)
GV-1	HB-XYC	Y-1	矿层样	1.0	175	0.70	180	240	0.097	0.62	1599
		Y-2	顶底板样	1.0	160	0.35	60				
GV-2	HN-NGP	Y-3	矿层样	1.0	260	0.91	210	240	0.097	0.87	1391
		Y-4	顶底板样	1.0	90	0.52	30				
GV-3	HN-YTZ	Y-5	矿层样	1.0	195	1.01	165	245	0.097	1.55	1511
		Y-6	顶底板样	1.0	95	0.50	15				
		Y-7	富矿样	1.0	75	3.16	65				
GV-4	HN-HC	Y-8	人工剥离富矿样	1.0	325	3.98	240	240	0.097	4.01	1646

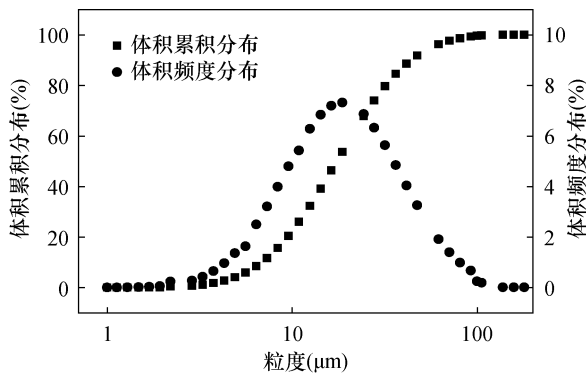


图1 粒度分布

Fig. 1 Grain distribution curves

2 候选物均匀性与稳定性检验

2.1 候选物均匀性检验

按照 JJF 1006—94 均匀性检验抽样数量 $3\sqrt{N}$ ($N = 1391 \sim 1646$) 要求,采用随机表法从分装成最小包装单元的候选物中抽取 4×35 瓶样品,然后对候选物中 V_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、C、S、P、Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Mo、Ag、U、As 等 16 个特征成分进行测定,采用 2 次独立报出结果的方式开展均匀性检验。测试数据参照 JJF 1343—2012,用单因素方差分析 F 检验法和测定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 2。从表 2 结果可知:4 个标准物质中 16 种成分均匀性检验的 $F_{\text{实测值}}$ 均小于临界值 $F_{0.05(34,70)} = 1.60$,相对标准偏差 (RSD) 在 0.31% ~ 7.48% 范围内。表明该批 4 个石煤钒矿成分分析标准物质样品的组内和组间测试结果无明显差异,样品的均匀性好。

根据均匀性检验使用的分析方法,结合检验结论,该系列石煤钒矿成分分析标准物质的最小取样量:银成分分析吸收法为 0.5g,其他分析方法均为 0.1g。

2.2 候选物稳定性检验

2.2.1 长期稳定性检验

在 12 个月的时间内,随机抽取 16 瓶样品,依据“先密后疏”的原则,按 0、1、3、6、12 个月的时间间隔,对 16 个特征成分开展长期稳定性检验,每个时间点重复 4 次独立测定。按照经典线性模型 ($Y = b_0 + b_1x$) 进行长期稳定性统计分析,结果见表 3。从表 3 结果可知, $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,各特性量值稳定性检验结果没有方向性变化,未发现统计学意义的明显差异,在 12 个月考察期内,石煤钒矿成分分析标准物质中的 16 种成分检测均能保持稳定,证明候选物样品的长期稳定性良好。

2.2.2 短期稳定性检验

随机抽取 $4 \times 3 \times 3$ 瓶样品对 16 种成分进行分析,汽车运输 0、2000、5000、10000km 后(颠簸性)和极端储存温度在 -22°C 、 60°C 下放置 0、10、20、30d 后,分别取样进行短期稳定性检验,每次进行 2 次平行测定,测试数据按照平均值一致性统计分析。经颠簸和极端温度储存前后的一致性检验结果 $t < t_{0.05}$,表明候选物的短期稳定性良好。

综上所述,在通风、阴凉和室温保存条件下,以及在极端储存温度和正常运输条件下,本系列石煤钒矿成分分析标准物质候选物样品具有良好的稳定性。研制单位将在今后定期进行监测,确保该系列标准物质的正常使用。

3 定值分析与不确定度评定

3.1 定值方法

在石煤成分分析标准物质候选物的均匀性和稳定性检验合格后,邀请了我国地质、冶金和有色等不

表2 候选物均匀性检验结果统计分析

Table 2 Statistical analysis of homogeneity test for the candidates

候选物 编号	统计项目	成分含量							
		V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	S	C	
GV-1	$\bar{x}(\%)$	0.64	81.05	7.20	1.35	0.071	0.24	2.39	
	RSD(%)	3.57	0.31	1.10	1.57	2.79	6.49	4.28	
	$F_{\text{实测值}}$	1.41	0.81	1.28	0.86	0.63	1.19	1.04	
GV-2	$\bar{x}(\%)$	0.86	77.41	7.58	1.66	0.096	0.328	3.50	
	RSD(%)	2.46	0.43	1.65	2.04	2.86	5.89	7.48	
	$F_{\text{实测值}}$	0.98	0.68	0.72	0.77	1.16	1.20	0.70	
GV-3	$\bar{x}(\%)$	1.55	76.89	5.36	1.97	0.17	0.46	5.62	
	RSD(%)	1.70	0.28	1.83	1.68	3.29	2.78	3.02	
	$F_{\text{实测值}}$	0.82	1.06	0.85	1.59	1.24	0.79	0.76	
GV-4	$\bar{x}(\%)$	3.97	63.87	8.48	2.00	0.26	0.53	7.31	
	RSD(%)	1.43	0.28	1.58	2.54	1.37	5.67	5.33	
	$F_{\text{实测值}}$	0.65	0.76	0.65	0.70	1.10	1.10	0.88	

候选物 编号	统计项目	成分含量								
		Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mo	As	Ag	U
GV-1	$x(\times 10^{-6})$	65.8	23.5	45.8	30.1	1.38	63.8	29.7	4.39	36.2
	RSD(%)	2.02	5.67	3.25	1.64	3.35	2.34	5.38	2.23	3.38
	$F_{\text{实测值}}$	1.24	0.87	0.43	0.77	1.02	0.77	1.10	0.65	1.19
GV-2	$x(\times 10^{-6})$	91.1	25.7	86.5	42.7	2.66	67.0	53.8	6.62	30.2
	RSD(%)	1.51	6.26	3.69	3.01	1.88	2.81	4.35	2.42	3.08
	$F_{\text{实测值}}$	1.00	0.58	0.69	0.65	1.36	1.58	1.01	0.73	1.27
GV-3	$x(\times 10^{-6})$	187.2	44.2	130.7	56.4	8.03	49.0	71.7	11.98	39.5
	RSD(%)	2.13	5.68	1.70	1.87	2.22	2.65	3.71	2.99	3.37
	$F_{\text{实测值}}$	0.82	0.94	0.96	1.18	0.87	0.98	1.03	0.72	0.91
GV-4	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	335.2	69.31	331.3	107.8	38.18	103.8	130.1	12.63	58.98
	RSD(%)	1.95	4.26	1.48	1.61	2.60	2.39	3.84	1.96	3.19
	$F_{\text{实测值}}$	1.58	1.29	1.18	1.10	0.71	1.19	1.30	1.53	0.62

同行业的9家实验室参与协作定值,参加定值的单位有:国家地质实验测试中心、广东省地质实验测试中心、河南省岩石矿物测试中心、福建省地质测试研究中心、江西省岩矿测试中心、贵州省地质矿产中心实验室、中国冶金地质总局山东局测试中心、湖南省有色地质勘查研究院测试中心、湖南省地质测试研究院。

定值方法选用准确、可靠的分析方法,各成分分析所采用的分析方法列于表4。对成矿元素钒、脉石主成分二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、碳、磷和硫的测定采用容量法、重量法和比色法等经典方法为主,同时采用电感耦合等离子体发射光谱法、X射线荧光光谱法、高频燃烧-红外吸收光谱法和元素分析仪法;对可综合利用和具有找矿评价意义

的微量元素铜、铅、锌、镍、钼、钴、银和铀的测定采用灵敏度高、干扰少的电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收光谱法和极谱法;对有害元素砷的测定采用原子荧光光谱法。

3.2 数据统计处理

对9家实验室提交的定值数据先进行初步汇总,再按照DZ/T 0130.3—2006从技术层面审核原始数据,发现和评估粗大误差及测试精度低的数据,对于有明显系统误差或精密度差的数据组,提请相关实验室进行复查,最终获得了612组(2448个)定值数据。复核后的数据按照JJF 1343—2012,采用格拉布斯法(Grubbs)、狄克逊法(Dixon)进行组内可疑值检验,结合技术判断剔除可疑值(离群值不参

与后续的统计处理)。剔除离群值后的每个实验室数据平均值组成一组新数据,再用科克伦法(Cochran)进行组间数据等精度检验,并结合技术判断剔除数据组。本批次 4 个石煤钒矿成分分析标准

物质定值数据处理共剔除离群数据 4 组(16 个),剔除率为 0.65%。最后采用夏皮洛-威尔克法(Shapiro-Wilk)对平均值数据组进行正态分布检验,检验结果全部数据均为正态分布。

表 3 候选物稳定性检验结果统计分析

Table 3 Statistical analysis of stability test for the candidates

样品编号	统计项目	成分含量						
		V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	S	C
GV-1	$\bar{x}(\%)$	0.63	80.83	7.18	1.36	0.070	0.26	2.58
	RSD(%)	0.52	0.13	0.59	2.30	1.34	2.54	0.71
	b_1	-0.00020	0.0013	0.0057	0.0029	0.00014	-0.00014	-0.0013
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0012	0.041	0.012	0.011	0.00024	0.0025	0.0065
GV-2	$\bar{x}(\%)$	0.86	77.74	7.58	1.68	0.10	0.34	3.68
	RSD(%)	0.75	0.090	1.22	1.97	1.57	2.49	2.32
	b_1	0.00049	-0.0042	0.0076	0.0027	0.000010	0.00021	0.00062
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0023	0.025	0.032	0.012	0.00058	0.0032	0.033
GV-3	$\bar{x}(\%)$	1.56	76.77	5.36	1.95	0.17	0.47	5.73
	RSD(%)	0.78	0.18	0.56	1.51	1.45	2.92	0.39
	b_1	0.0011	-0.007	0.0028	0.0029	0.00029	0.0000	-0.0036
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0041	0.051	0.010	0.010	0.0008	0.0053	0.0052
GV-4	$\bar{x}(\%)$	4.03	63.71	8.54	2.03	0.26	0.55	7.30
	RSD(%)	0.23	0.22	0.12	0.59	0.88	2.51	0.25
	b_1	0.00088	-0.014	-0.00009	0.0011	0.00017	-0.00029	0.00073
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0032	0.047	0.0040	0.0041	0.00080	0.0052	0.0069

样品编号	统计项目	成分含量								
		Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mo	As	Ag	U
GV-1	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	67.80	26.48	45.37	29.70	1.43	62.86	33.45	4.54	37.39
	RSD(%)	0.44	4.73	3.97	2.57	6.00	2.34	2.03	1.82	0.80
	b_1	0.016	-0.075	-0.14	0.060	-0.0095	0.13	-0.11	-0.0044	0.017
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.11	0.46	0.64	0.27	0.028	0.51	0.16	0.030	0.11
GV-2	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	93.25	28.11	88.39	41.65	2.76	66.46	58.51	6.85	31.13
	RSD(%)	1.61	2.00	3.25	2.35	3.08	1.89	3.11	1.61	0.39
	b_1	0.12	-0.060	-0.31	0.077	-0.0076	0.098	-0.30	0.0014	-0.0060
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.53	0.18	0.94	0.34	0.029	0.44	0.41	0.042	0.045
GV-3	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	192.4	43.07	127.2	55.92	8.36	48.17	75.00	12.18	40.35
	RSD(%)	1.43	2.61	2.39	2.47	0.91	2.11	3.64	0.37	0.51
	b_1	0.20	0.067	-0.31	0.12	-0.0045	0.081	-0.39	0.0032	-0.016
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.98	0.41	1.00	0.48	0.028	0.36	0.75	0.016	0.07
GV-4	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	336.5	68.41	331.2	107.6	39.92	102.3	132.7	13.00	58.56
	RSD(%)	1.34	2.23	2.05	1.37	1.72	0.89	3.85	1.01	0.54
	b_1	0.49	0.18	-0.62	0.12	-0.051	0.066	-0.58	0.00077	-0.023
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	1.46	0.48	2.31	0.51	0.24	0.32	1.63	0.050	0.11

注:表中 \bar{x} 为成分测定的平均值, s 为标准偏差, b_1 为回归系数。

表4 石煤钒矿成分分析标准物质各成分定值方法

Table 4 Determination methods of each parameter of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore

成分	数据组数	分析测试方法	成分	数据组数	分析测试方法
V ₂ O ₅	9	VOL, COL, ICP-OES	SiO ₂	9	GR, ICP-OES, XRF
Al ₂ O ₃	9	VOL, ICP-OES, XRF	Fe ₂ O ₃	9	VOL, COL, ICP-OES, XRF, FAAS
P	9	COL, ICP-OES, XRF	S	9	VOL, HCS
C	9	GC, VOL, HCS	Cu	9	ICP-OES, ICP-MS, XRF
Pb	9	ICP-OES, ICP-MS	Zn	9	ICP-OES, ICP-MS
Ni	9	ICP-OES, ICP-MS, XRF	Cd	9	ICP-MS
Mo	9	ICP-OES, ICP-MS, POL, COL	As	9	AFS
Ag	9	FAAS	U	9	ICP-MS

注: VOL—容量法; COL—分光光度法; ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法; GR—重量法; XRF—X射线荧光光谱法; FAAS—火焰原子吸收光谱法; GC—元素分析法; HCS—高频燃烧-红外吸收光谱法; ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法; POL—极谱法; AFS—原子荧光光谱法。

3.3 标准值的认定

根据 JJF 1006—94, 当测试成分数据集中为正态分布或者近似正态分布时, 同时满足条件: ①当有不同原理的分析方法相互核验, 且方法数据的一致性良好时, 参与统计的实验室平均值数据(数据组数)一般不少于6组。②当使用单一的方法进行测试, 参与统计的实验室平均值数据(数据组数)一般不少于8组。此时, 以数据组的算术平均值作为测试指标的认定值。不满足以上两个条件者, 将数据组的算术平均值定为参考值, 参考值数据带括号表示。本批次4个石煤钒矿成分分析标准物质的平均值全部为正态分布, 且数据组数均大于8组, 故定值成分数据的算术平均值作为测试成分的标准值。

3.4 不确定度评定

对于标准物质的定值由于流程复杂, 不确定度来源较多, 从而进行估算也较困难, 所以这些因素一直都在不断探讨和研究中^[25-26]。根据 JJF 1343—2012, 本系列石煤钒矿成分分析标准物质的不确定度, 由均匀性检验引入的不确定度 u_{bb} 、稳定性检验引入的不确定度 u_s 和定值过程引入的不确定度 u_{char} 三部分构成。合成标准不确定度(u_{CRM})为:

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

使用扩展不确定度 U_{CRM} 表示最终不确定度值 ($U_{CRM} = k \times u_{CRM}$, 式中 $k = 2$, 对应置信概率 95%)。数字修约采用“只进不舍”规则。由于本批次石煤钒矿标准物质研制中对所有定值成分进行了均匀性和稳定性检验, 并完成了定值数据处理, 三种不确定度数据完善, 扩展不确定度的计算数据齐全。

3.5 标准值和不确定度表达

本批次4个石煤钒矿成分分析标准物质的标准值和不确定度结果(表5)表达形式为: 算术平均值 \pm 扩展不确定度。

表5 石煤钒矿成分分析标准物质的标准值和不确定度

Table 5 Standard values and uncertainties of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore

成分	质量分数($\times 10^{-2}$)			
	GV-1	GV-2	GV-3	GV-4
V ₂ O ₅ *	0.62 \pm 0.03	0.86 \pm 0.03	1.55 \pm 0.03	3.99 \pm 0.08
SiO ₂ *	80.72 \pm 0.19	77.71 \pm 0.29	76.75 \pm 0.24	63.84 \pm 0.34
Al ₂ O ₃ *	7.00 \pm 0.16	7.52 \pm 0.21	5.37 \pm 0.13	8.49 \pm 0.13
Fe ₂ O ₃ *	1.31 \pm 0.07	1.66 \pm 0.08	1.93 \pm 0.07	2.00 \pm 0.05
P	0.067 \pm 0.002	0.094 \pm 0.004	0.16 \pm 0.01	0.25 \pm 0.01
S	0.26 \pm 0.02	0.34 \pm 0.03	0.49 \pm 0.03	0.58 \pm 0.04
C	2.40 \pm 0.10	3.46 \pm 0.20	5.60 \pm 0.13	7.27 \pm 0.24

成分	质量分数($\times 10^{-6}$)			
	GV-1	GV-2	GV-3	GV-4
Cu	70 \pm 3	93 \pm 4	185 \pm 8	333 \pm 14
Pb	29 \pm 4	27 \pm 3	43 \pm 3	71 \pm 8
Zn	49 \pm 5	88 \pm 7	129 \pm 7	334 \pm 15
Ni	30 \pm 2	41 \pm 3	55 \pm 3	104 \pm 4
Cd	1.4 \pm 0.2	2.6 \pm 0.2	8.3 \pm 0.3	39 \pm 2
Mo	63 \pm 4	67 \pm 4	48 \pm 3	100 \pm 4
As	32 \pm 3	54 \pm 4	71 \pm 6	125 \pm 11
Ag	4.5 \pm 0.3	6.5 \pm 0.4	11.6 \pm 0.7	12.7 \pm 0.7
U	40 \pm 2	33 \pm 2	43 \pm 3	61 \pm 4

注: “*”表示总量(以氧化物计)。

3.6 标准值的溯源性与可比性

为保证协作定值质量, 降低和减少测定误差, 本系列石煤钒矿成分分析标准物质研制主要采取下列量值溯源性与可比性措施: ①使用的仪器设备和计量器具均经过检定/校准, 确保量值准确好、可靠, 可溯源到国家标准。②用作校准曲线的单元素/多元素标准溶液均购买有证标准溶液直接使用/稀释后使用, 可溯源到测量国际单位。③选择经实践证明的成熟、准确、可靠和经典的定值方法进行定值; ④保障分析试剂和水的高纯度, 每次分析进行空白试验, 采用空白和背景校准。⑤协助定值单位通过

国家检验检测机构资质认定/中国合格评定国家认可,具备协作定值的能力、经验和质量保证体系。
⑥协助定值单位进行定值测定过程中,采用国家一

级标准物质(CRM)进行监控,监控结果见表6。
⑦开展定值方法验证/确认和量值溯源研究^[27-30],保障量值科学、可靠。

表6 国家一级标准物质实测结果与标准值对比

Table 6 Comparison of certified results and certified results of national standard materials

标准物质编号	成分	计量单位	标准值	实测值	标准物质编号	成分	计量单位	标准值	实测值
GBW07226	V ₂ O ₅	10 ⁻²	0.572 ± 0.009	0.562	GBW07103	SiO ₂	10 ⁻²	72.83 ± 0.10	72.79
GBW07103	Al ₂ O ₃	10 ⁻²	13.40 ± 0.07	13.41	GBW07108	Fe ₂ O ₃	10 ⁻²	2.52 ± 0.07	2.48
GBW07105	P	10 ⁻²	0.413 ± 0.013	0.411	GBW07233	S	10 ⁻²	0.72 ± 0.03	0.73
GBW07108	C	10 ⁻²	9.0 ± 0.2	8.92	GBW07406	Cu	10 ⁻⁶	390 ± 14	389
GBW07318	Pb	10 ⁻⁶	66 ± 6	66.5	GBW07311	Zn	10 ⁻⁶	373 ± 14	365
GBW07105	Ni	10 ⁻⁶	140 ± 7	141	GBW07162	Cd	10 ⁻⁶	32 ± 2	32.2
GBW07164	Mo	10 ⁻⁶	137 ± 17	146	GBW07164	As	10 ⁻⁶	260 ± 30	251
GBW07237	Ag	10 ⁻⁶	13.5 ± 0.8	13.2	GBW04108	U	10 ⁻⁶	79 (s = 0.0002)	81

4 结论

本文研制的4个石煤钒矿成分分析标准物质(GBW07875、GBW07876、GBW07877、GBW07878),采用不同矿床的天然矿石分别制备而成,经粒度测试、均匀性检验和稳定性检验,标准物质符合JJF 1006—94规范要求。通过我国9家具有资质能力和定值经验的实验室协作定值,采用JJF 1343—2012规范进行数据统计处理,确定了石煤钒矿中成矿元素、脉石主要成分、具有找矿评价意义和可利用的微量元素,以及有害元素等16个成分的标准值,五氧化二钒含量范围为0.63%~3.99%,形成了一个梯度系列,能满足石煤钒矿勘探、选冶和科研等对石煤钒矿标准物质的需要。此批标准物质的研制为现代分析技术仪器校准、分析方法验证、质量控制和量值溯源等提供了重要技术支撑。

该批次石煤钒矿标准物质代表了黑色岩系石煤钒矿中五氧化二钒低、中和高含量,完善了现有标准物质在五氧化二钒含量及其他有益元素和有害元素的定值,使我国地质矿产成分分析标准物质系列更为全面。

5 参考文献

- [1] 戴子林,张恩普.从石煤钒矿中浸钒技术的研究现状[J].矿冶工程,2015,35(6):85-88.
Dai Z L, Zhang E P. Technical status of leaching vanadium from stone coal vanadium ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6): 85-88.
- [2] 张卫国,侯恩科,杨建业,等.石煤中钒-钼-硒等伴生元素研究[J].稀有金属,2019,43(10):1092-1101.
Zhang W G, Hou E K, Yang J Y, et al. Study on vanadium-molybdenum-selenium and other associated elements in stone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(10): 1092-1101.
- [3] 崔文婧.我国钒矿资源开发利用现状及建议[J].合作经济与科技,2019(6):54-56.
Cui W J. Development and utilization status and suggestions of vanadium ore resources in China[J]. Cooperation of Economy and Technology, 2019(6): 54-56.
- [4] 吴先文,江振寅,吴志雄.鄂东南石煤钒矿地质特征及找矿标志[J].中国煤炭地质,2013,25(4):10-13.
Wu X W, Jiang Z Y, Wu Z X. Geological characteristics and prospecting indicators of stone-like coal vanadium ore in southeastern Hubei[J]. Coal Geology of China, 2013, 25(4): 10-13.
- [5] 陈明辉,胡祥昭,卢兵,等.湘西北岩头寨钒矿成矿地质特征及成因[J].矿产勘查,2014(5):751-761.
Chen M H, Hu X Z, Lu B, et al. Metallogenic characteristics and genesis of the Yantouzhai vanadium deposit in the northwestern Hunan[J]. Mineral Exploration, 2014(5): 751-761.
- [6] 邓旭升,李明琴,张梅江.贵州三穗八弓钒矿床岩、矿石特征及其成因初探[J].贵州大学学报(自然科学版),2014,31(3):41-44.
Deng X S, Li M Q, Zhang M J. Characteristics of rock and ore and preliminary analysis of genesis in Bagong V deposit in Sansui of Guizhou Province[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2014, 31(3): 41-44.

- [7] 游先军,田宗平,李力,等.从湘西黑色页岩中提取钒的工艺研究[J].湿法冶金,2008,27(1):31-34.
You X J, Tian Z P, Li L, et al. Process research on extracting of vanadium from black shales [J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(1): 31-34.
- [8] 邢学永,万洪强,宁顺明,等.某石煤钒矿的选矿与提钒试验研究[J].有色金属(选矿部分),2016(3):43-47.
Xing X Y, Wan H Q, Ning S M, et al. Experimental research on mineral processing and vanadium extraction from a stone coal vanadium ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2016(3): 43-47.
- [9] 田宗平,曹健,秦毅.石煤钒矿硫酸浸出制备五氧化二钒的试验研究[J].无机盐工业,2014,10(6):31-33.
Tian Z P, Cao J, Qin Y. Experimental study on preparation of vanadium pentoxide from stone coal vanadium ore by sulfuric acid leaching [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 10(6): 31-33.
- [10] 康健,林璠,刘爽,等.湖北省某石煤钒矿的提钒工艺[J].矿产综合利用,2015(2):29-32.
Kang J, Lin P, Liu S, et al. Vanadium extraction process of a stone coal vanadium ore in Hubei Province [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(2): 29-32.
- [11] 刘佳鹏,孙伟,王丽,等.陕西某石煤钒矿的新型选矿工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2015(2):58-63.
Liu J P, Sun W, Wang L, et al. Study on a new beneficiation technology of a vanadium-bearing stone coal ore in Shaanxi [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(2): 58-63.
- [12] 刘大学,厉彦江,常耀超,等.石煤钒矿直接硫酸浸出工艺扩大试验[J].矿冶,2013,22(4):60-66.
Liu D X, Li Y J, Chang Y C, et al. Pilot test on extraction action of vanadium from stone coal by direct sulfuric acid leaching [J]. Mining & Metallurgy, 2013, 22(4): 60-66.
- [13] 孙伟,辜小川,刘润清,等.某炭质石煤钒矿中钒的赋存状态及其浮选研究[J].矿冶工程,2013(6):34-37.
Sun W, Gu X C, Liu R Q, et al. Occurrence state of vanadium minerals in carbonaceous stone coal and corresponding beneficiation technology [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013(6): 34-37.
- [14] 尹飞,邹维,揭晓武,等.高硅质石煤钒矿浸出机理研究[J].有色金属(冶炼部分),2016(9):21-23.
Yin F, Zou W, Jie X W, et al. Study on vanadium leaching mechanism from high siliceous stone coal vanadium ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(9): 21-23.
- [15] 胡艺博,叶国华,左琪,等.石煤钒矿酸浸液提钒萃取剂的研究进展与前景[J].矿产综合利用,2020(1):10-15.
Hu Y B, Ye G H, Zuo Q, et al. Research progress and prospect of extractants for vanadium from acid leaching solution of stone coal vanadium ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1): 10-15.
- [16] 谢元林.钒在钢中的合金化作用及应用[J].特钢技术,2015(1):1-5.
Xie Y L. Effect of vanadium on alloying and its applications [J]. Special Steel Technology, 2015(1): 1-5.
- [17] 陈宇宁,张守海,蹇锡高.钒电池用两性离子交换膜的研究进展[J].膜科学与技术,2020,40(3):151-159.
Chen Y N, Zhang S H, Jian X G. Recent progress on amphoteric ion exchange membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(3): 151-159.
- [18] 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, Lv Z S, et al. Certified reference materials preparation of ilmenite chemical composition [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 67-73.
- [19] 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 certified reference materials of floodplain sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 558-571.
- [20] 赵晓亮,李志伟,王焱,等.铌钽精矿标准物质研制[J].岩矿测试,2018,37(6):90-97.
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): 90-97.
- [21] 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 reference materials for chemical composition analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 633-640.
- [22] 国家标准物质管理委员会.标准物质目录[M].北京:中国质检出版社,中国标准出版社,2017.
National Administrative Committee for Certified Reference Materials. List of standard substances [M]. Beijing: Quality Inspection of China Press, Standards Press of China, 2017.

- [23] 田宗平,易晓明,曹健,等.黑色岩系(石煤)钒矿物特征研究与应用[J].中国冶金,2016,26(2):13-17.
Tian Z P, Yi X M, Cao J, et al. Black rock series (stone coal) vanadium ore mineral characteristics research and application[J]. China Metallurgy, 2016, 26(2): 13-17.
- [24] 田宗平,易晓明,秦毅,等.黑色岩系(石煤)钒矿标准物质候选物的采集与制备[J].湿法冶金,2016,35(3):255-259.
Tian Z P, Yi X M, Qin Y, et al. Collection and preparation of black rock (stone coal) vanadium ore standard material candidate [J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(3): 255-259.
- [25] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J].分析化学,2009,37(11):1700-1705.
Wang Y M, Gao Y S, Wang X H, et al. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials with ultra fine particle size[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(11): 1700-1705.
- [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. Discussion about the assessment method of the uncertainty degree of certified values from ore gold reference materials[J]. Gold, 2015, 36(9): 80-82.
- [27] 田宗平,李力,曹健.石煤钒矿中五氧化二钒的测定与基准校验[J].中国材料科技与设备,2014,10(6):31-33.
Tian Z P, Li L, Cao J. Stone coal vanadium ore vanadium pentoxide capacity analysis the benchmark preparation and validation[J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2014, 10(6): 31-33.
- [28] 田宗平,曹健,李力,等.石煤中五氧化二钒的磷钨钒酸光度法测定研究与应用[J].湖南有色金属,2016,32(5):69-73.
Tian Z P, Cao J, Li L, et al. Among the stone coal vanadium pentoxide spectrophotometry analysis determination of research and application [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2016, 32(5): 69-73.
- [29] 罗琦,曾少乾,田宗平.石煤钒矿中五氧化二钒容量法测定及量值溯源研究[J].中国锰业,2017,35(4):112-116.
Luo Q, Zeng S Q, Tian Z P. Tracing research of capacity method determination and its volume value in vanadium pentoxide of stone coal vanadium mine [J]. China's Manganese Industry, 2017, 35(4): 112-116.
- [30] 刘立平,赵锦华,张佑云,等.石煤钒矿中五氧化二钒测定方法的确认与应用[J].湿法冶金,2018,37(5):425-430.
Liu L P, Zhao J H, Zhang Y Y, et al. Confirmation and application of determination method of vanadium pentoxide in stone coal vanadium mine [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 425-430.

Preparation of Standard Materials for Composition Analysis of Stone Coal Vanadium Ore

TIAN Zong-ping, PENG Jun*, WANG Gan-zhen, YI Xiao-ming, CAO Jian, QIN Yi
(Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The V_2O_5 content of the stone coal vanadium ore covered the content range of the stone coal vanadium ore with various grades.
- (2) A total of 16 components in stone coal vanadium ore including ore elements, trace elements and harmful elements were certified.
- (3) The sample was prepared with a new alloy grinding disc, and indirect measurement of source for vanadium pentoxide was used.



ABSTRACT

BACKGROUND: The development and rational utilization of stone coal vanadium ore resources require accurate analysis of its components and quality control. At present, there is no standard material for composition analysis of vanadium ore in the world, and the existing standard material cannot meet the needs of exploration, development and research of vanadium ore in China, either in the content of vanadium pentoxide or in the certified values of other elements.

OBJECTIVES: To prepare standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore.

METHODS: Ore samples, roof and floor rocks and artificially stripped high - grade samples were collected from four large stone coal vanadium districts, including Xiaoyuanchong vanadium mine in Chongyang County, Hubei Province, the Niuguoping in Zhijiang County, Hunan Province, the Yantouzhai in Guzhang County, Hunan Province, and the Heichong in Fenghuang County, Hunan Province. The samples were subjected to jaw - type primary crushing, roller crushing, coarse - grain sieving and mixing, ore blending and mixing, disc fine grinding, fine - grain sieving, and inactivation. After passing the initial inspection, samples were bottled and numbered.

RESULTS: For the uniformity test of randomly selected 4×35 bottles, the measured values of F were all less than $F_{0.05}(34, 70) = 1.60$, and the relative standard deviation was between 0.31% and 7.48%, indicating good uniformity of the samples. Long - term and short - term stability tests were carried out on randomly selected samples, and no statistically significant difference was found, indicating good stability of the samples. Nine laboratories participated in the collaborative certified value research, which included 16 components such as V_2O_5 , C and SiO_2 . Mass fractions of V_2O_5 in the four stone coal vanadium ore standard materials were 0.63%, 0.86%, 1.55%, 3.99%, covering cut - off grade of 0.50%, industrial grade of 0.70%, and rich - ore grade of $\geq 1\%$. Carbon contents of four standard materials were 2.40%, 3.46%, 5.60% and 7.27%, respectively.

CONCLUSIONS: The successful development of 4 standard substances (GBW07875, GBW07876, GBW07877, GBW07878) in this batch can provide reference for scientific utilization and research of stone coal vanadium ore.

KEY WORDS: stone coal vanadium ore; reference materials; component analysis; certified values