

方蓬达, 张莉娟, 王家松, 等. 珍珠岩成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 411-419. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103290045.

FANG Pengda, ZHANG Lijuan, WANG Jiasong, et al. Preparation of Perlite Reference Material for Compositional Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 411-419. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103290045.

珍珠岩成分分析标准物质研制

方蓬达^{1,2}, 张莉娟^{1,2}, 王家松^{1,2*}, 魏双^{1,2}, 徐铁民^{1,2}

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;

2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170)

摘要: 珍珠岩是十分重要的非金属矿, 被广泛应用于建筑、水处理、农业等领域。目前, 国内外尚未有珍珠岩成分分析标准物质, 为满足针对珍珠岩的研究需要, 本文研制了河南商城的珍珠岩成分分析标准物质(GBW07137)。对 Ag、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Ga、Hf、Hg、In、Li、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sc、Sn、Sr、Ta、Th、U、V、W、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、FeO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、MnO、TiO₂、P₂O₅、LOI、TC、稀土元素等 15 项 60 种成分进行均匀性和稳定性检验, 绝大部分成分的 RSD 小于 3%, 方差检验的 F 值均小于临界值 $F_{0.05}(29, 60) = 1.65$, 表明该标准物质均匀性良好。在稳定性考察期内, 60 种成分的含量没有统计学意义的明显差异, 表明该标准物质稳定性良好。通过 9 家协作实验室采用重量法、容量法、电感耦合等离子体质谱/发射光谱法等比较有针对性的定值方法来确保珍珠岩定值成分的准确性。按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》进行数据的统计处理, 采用格拉布斯法、狄克逊法进行离群值检验。经统计, 珍珠岩标准物质原始数据共 2500 项, 剔除 68 个离群值数据, 剔除率为 2.7%。经过对定值测试数据的统计处理, 确定了本次研制的珍珠岩成分分析标准物质的标准值和不确定度。最终定值成分 63 种, 涵盖了主量、微量及全部稀土元素, 其中三种主量成分 MgO、CaO 和 TFe₂O₃ 的含量低于 1%, 可以与现有的硅酸盐标准物质含量形成梯度。该珍珠岩标准物质在岩石地球化学研究及质量监控中能发挥作用, 也可作为珍珠岩的科学利用和研究提供参考和借鉴。

关键词: 珍珠岩; 标准物质; 成分分析; 标准值; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法

要点:

(1) 定值成分多达 63 种, 基本涵盖了珍珠岩的化学成分分析所需的检测项目。

(2) 标准值的不确定度由均匀性、稳定性和定值三部分引起的不确定度合成。

(3) Mg、Ca 和 Fe 含量均低于 1%, 可为低含量样品的检测提供标准依据。

中图分类号: TQ421.31

文献标识码: A

珍珠岩是一种火山喷发的酸性熔岩, 经急剧冷却而成的玻璃质岩石, 是宝贵的非金属矿产之一, 具有突出的高温膨胀性能^[1-2]。中国珍珠岩储量丰富, 且高品位矿床较多, 已探明产地有 40 余处, 其中河南信阳上天梯为亚洲第一、世界第二大珍珠岩矿床, 储量为 1.27 亿吨, 属高品位矿^[3]。多年来, 中国

珍珠岩的产量和使用量都居于世界前列, 由于其性脆、质轻, 在加热条件下能迅速膨胀等优异的特性, 因此用途广泛。近年来珍珠岩的应用发展较快, 尤其在保温隔热、吸音隔音、防火性等方面表现出色, 多应用于建筑行业^[4-9]; 在工业生产中珍珠岩可用作助滤剂; 在氮污染治理领域, 因珍珠岩廉价易得,

收稿日期: 2021-03-29; **修回日期:** 2021-11-20; **接受日期:** 2022-03-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(2019—2021)”(DD20190472)

第一作者: 方蓬达, 工程师, 主要从事岩石矿物化学分析。E-mail: 562469833@qq.com。

通信作者: 王家松, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物化学分析。E-mail: 372516720@qq.com。

改性硅藻土和珍珠岩联合治理氨氮废水有着良好的效果^[10];在农业^[11]、食品助剂^[12-13]、新型纳米材料等领域^[14-18]珍珠岩也有广泛的应用。

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^[19-24],经国际标准物质数据库COMAR查询发现,目前国内外还没有珍珠岩成分分析标准物质。随着珍珠岩市场需求的不断增加,针对珍珠岩的分析测试工作也逐年增多,现阶段进行珍珠岩成分分析时大多采用硅酸盐系列岩石标准物质进行质控,但珍珠岩样品的基质与现有硅酸盐标准物质差别较大,无法满足质量监控要求。为了更好地监控实验室珍珠岩样品的分析过程、提高分析水平和数据质量,研制珍珠岩标准物质就显得尤为迫切。

本文按照国家《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—94)开展珍珠岩成分分析标准物质研制工作。对标准物质候选物进行加工,完成了均匀性、长期稳定性和短期稳定性检验。通过9家实验室采用符合珍珠岩性质及成分含量的最优检测方法对63种成分进行定值,确保了定值结果的准确性。经过对定值测试数据的统计处理,确定了本次研制的珍珠岩成分分析标准物质的标准值和不确定度。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的产地与特征

河南信阳的珍珠岩矿的品质十分优良,矿产成因具有代表性^[25-26]。矿床位于桐柏—商城附近,东西向火山岩,上天梯西部一带。区内出露地层为白垩系陈棚组(K_1C)和周家湾组(K_2Z)火山岩系,其中陈棚组杨家湾段(K_1C^5)为一套火山熔岩是珍珠岩的主要赋矿层位,由珍珠岩、流纹岩、燧石岩及膨润土和沸石组成。图1为珍珠岩标准物质候选物的X射线衍射分析图,为非晶体X射线衍射峰,符合珍珠岩玻璃体特征。因此,从该矿区中采集候选物1件,样品质量为100kg,能较好地保证样品的代表性和适应性,满足了珍珠岩成分分析标准物质研制的需要。

1.2 候选物的采集与制备

将采集的样品进行晾干、拣出杂物;敲碎大块矿石,将其置于球磨机内研磨40h,进行样品的粗碎,出料,并过1mm筛,除去筛上杂物;然后将样品置于105℃下干燥24h,去负水、灭活;烘干后,将样品置于含有高铝瓷球的研磨机内粉碎,研磨时间由达到

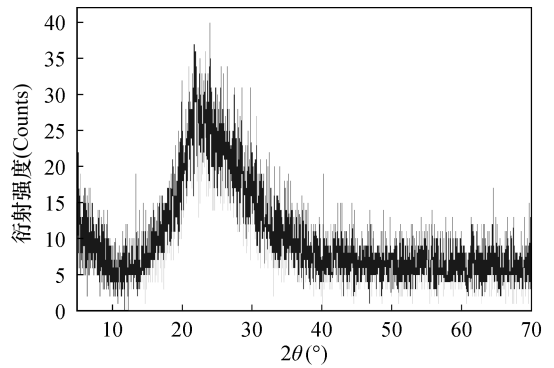


图1 珍珠岩标准物质候选物X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of perlite reference material candidate

一级标准物质粒度要求所需时间决定。加工后的样品暂存于聚乙烯塑料大桶内,在恒温、洁净的条件下密闭保存。然后在标准物质分装间,以每瓶70g分装待检。

1.3 候选物粒度检查

粉碎后的珍珠岩标准物质候选物经激光粒度仪检测,由表1可知粒径小于74 μm 占比在98%以上,符合一级标准物质规范要求。

表1 候选物粒度分析结果

Table 1 Particle size analysis results of the candidates

候选物粒径 (μm)	粒径占比 (%)	候选物粒径 (μm)	粒径占比 (%)
2	11.08	5	1.571
4	36.69	10	1.932
8	57.51	15	2.238
16	73.92	25	2.91
32	88.93	35	3.81
74	98.01	50	6.09
100	99.10	65	10.86
125	99.66	75	16.78
250	100.0	85	26.25
500	100.0	95	48.67

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

标准物质的均匀性是标准物质最重要的指标之一,本研究计划研制珍珠岩标准物质1000瓶。按照《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—94)和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)均匀性检验抽样数的要求,采用随机法从分装成最小包装单元的候选物中抽取30瓶样品,每个单元分别进行上、中、下取样,对候选物中Ag、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Ga、Hf、Hg、In、Li、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sc、Sn、

Sr、Ta、Th、U、V、W、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、FeO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、MnO、TiO₂、P₂O₅、LOI、总碳(TC)、稀土元素共 15 项 60 种成分进行均匀性检验。

S、CO₂、H₂O⁺ 三个成分未参与均匀性检验,是由于珍珠岩中 S 的含量很低(含量在 0.01% 左右),在此浓度范围内,S 的测定误差很大,容易造成偏差;CO₂ 的浓度与 TC 浓度相当,检测方法都采用红外吸收法,但由于检测 CO₂ 时需加入稀磷酸再进行测定,其操作误差比较大,用 TC 的均匀性检验结果更有说服力;H₂O⁺ 的测定操作技术要求非常高,测定过程中操作误差非常大,也没有进行均匀性检验。根据均匀性检验原则,可以利用地球化学性质相近、检测方法相近、含量相近的原则进行有选择性的均匀性检验。烧失量与 H₂O⁺、S 以及 CO₂ 与 TC 地球化学性质接近,检测方法又一致,因此,选择烧失量和 TC 的均匀性检验结果考察 H₂O⁺、S、CO₂ 均匀性。

为了确保均匀性检验的有效性,所有测试方法与定值检测方法一致,常量元素采用传统化学分析方法,Ag、B、Sn 采用发射光谱法,As、Sb、Bi、Hg 采用原子荧光光谱法,TC 采用燃烧-红外检测法,微量元素采用电感耦合等离子体质谱法。测试数据参照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012),用单因素方差分析 *F* 检验法对标准物质的均匀性作出评价,结果见表 2。

均匀性检验结果表明,珍珠岩标准物质中 60 种成分均匀性检验的 *F* 实测值均小于临界值 $F_{0.05}(29,60) = 1.65$,说明样品的均匀性良好。在进行均匀性检验过程中,所使用的检测方法最小样品量为 100mg。通过均匀性检验评估,测试结果的相对标准偏差(RSD)均在分析方法的正常误差范围内,表明称样量 100mg 样品均匀性良好。

2.2 稳定性检验

2.2.1 长期稳定性

根据《标准物质定值的通用原则及统计学原理》设计长期稳定性实验周期为一年,分 5 次进行,时间间隔从密至疏。珍珠岩样品采用随机取样方式,检测成分和采用的检测方法同样与定值一致。在稳定性检验工作安排上,尽量保持人、机、环稳定,以便排除其他因素对稳定性检验评定的影响。

候选物长期稳定性检验结果(表 3)表明:所有元素的 $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,所检验的特性量值没有方向性变化,没有发现统计学意义的显著差异,表明在 12 个月的考察周期内,珍珠岩成分分析标准物质的长期稳定性良好。

表 2 候选物均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity test results of the candidate materials

测试项目	成分平均值 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	<i>F</i> 实测值	测试项目	成分平均值 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	<i>F</i> 实测值
Ag	0.049	7.77	1.32	Rb	333.0	1.44	1.00
As	0.54	1.75	1.13	Sb	0.072	9.28	1.08
B	25.8	4.92	1.33	Sc	3.23	4.04	1.19
Ba	161.0	2.26	1.01	Sm	2.18	2.15	1.02
Be	8.44	3.00	1.13	Sn	2.16	4.53	1.28
Bi	0.17	8.04	1.14	Sr	114.0	3.00	1.01
Cd	0.067	9.05	1.21	Ta	2.98	2.26	1.00
Ce	35.8	1.54	1.03	Tb	0.33	2.44	1.06
Co	0.32	5.02	0.99	Th	33.5	2.32	1.05
Cr	2.57	5.73	1.11	Tm	0.26	2.83	1.21
Cs	13.5	0.88	1.2	U	18.3	2.17	1.01
Cu	2.07	5.66	0.96	V	2.54	2.43	1.06
Dy	1.78	1.96	1.04	W	1.88	2.28	1.17
Er	1.39	1.61	1.1	Y	14.4	3.20	1.26
Eu	0.28	2.26	1.12	Yb	1.78	1.76	0.99
Ga	21.2	3.46	1.12	Zn	43.6	4.17	1.06
Gd	2.06	1.85	1.04	Zr	91.0	1.30	1.00
Hf	4.31	1.88	1.07	SiO ₂ *	72.69	0.14	1.05
Hg	3.52	5.21	1.28	Al ₂ O ₃ *	12.69	0.45	1.03
Ho	0.44	1.72	1.06	TFe ₂ O ₃ *	0.64	2.39	1.34
In	0.043	3.69	0.98	FeO*	0.069	1.74	1.39
La	20.6	0.75	1.01	MgO*	0.25	2.93	0.99
Li	8.37	3.44	1.13	CaO*	0.79	2.30	1.07
Lu	0.31	2.24	1.10	Na ₂ O*	3.02	1.39	1.19
Mo	4.8	2.26	1.05	K ₂ O*	4.66	0.76	1.27
Nb	28.0	1.13	1.01	TiO ₂ *	0.081	2.59	1.09
Nd	12.3	3.28	1.25	P ₂ O ₅ *	0.0041	4.64	1.03
Ni	1.55	6.02	1.13	MnO*	0.05	2.78	1.22
Pb	42.6	2.66	1.05	LOI*	4.93	1.16	1.40
Pr	3.77	1.07	1.08	TC*	0.027	5.25	1.09

注:标注“*”的元素质量分数为 10^{-2} 。

2.2.2 短期稳定性

短期稳定性主要考察运输条件下对标准物质特性值的影响,考虑到目前中国运输条件及地质样品特性,模拟极端条件考察期为 7 天,分为暑热条件和寒冷条件。随机抽取 3 件珍珠岩样品,分别放入 60℃ 烘箱和 -24℃ 冰箱内,在放置 1 天、3 天、7 天后取样分析,每个样品进行单次测定。经一致性检验 $t < t_{0.05}$,表明标准物质的短期稳定性良好。

3 标准物质定值分析及不确定度评定

3.1 定值指标和定值方法

按照标准物质研制规定,参加合作的实验室应具有该标准物质定值的必备条件,并有一定的技术权威性。根据这一原则,参与定值的 9 家实验室为:湖北省地质实验测试中心、国土资源部南京矿产资

表3 候选物长期稳定性检验结果

Table 3 Long-term stability test results of the candidate materials

测试项目	成分平均值 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	测试项目	成分平均值 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
Ag	0.051	3.01	0.01	0.002	Rb	332	1.11	0.10	4.28
As	0.6	1.59	0.01	0.01	Sb	0.078	6.04	0.002	0.004
B	25.4	2.04	0.21	0.46	Sc	3.46	2.53	-0.01	0.10
Ba	158	2.89	-0.14	5.30	Sm	2.22	3.09	-0.03	0.06
Be	8.46	1.54	0.01	0.15	Sn	2.11	2.67	0.01	0.06
Bi	0.17	5.37	0.01	0.01	Sr	116	1.95	0.50	2.47
Cd	0.072	2.77	0.01	0.002	Ta	2.96	2.49	-0.03	0.06
Ce	36.3	1.64	-0.14	0.65	Tb	0.33	2.83	0.01	0.01
Co	0.33	4.46	0.01	0.02	Th	35.1	3.28	-0.22	1.27
Cr	2.15	3.88	0.03	0.08	Tm	0.26	3.90	0.01	0.01
Cs	13.4	1.56	-0.01	0.24	U	19.2	3.21	-0.26	0.54
Cu	1.85	3.33	-0.01	0.07	V	2.62	2.90	-0.03	0.07
Dy	2.1	3.07	0.01	0.07	W	1.8	3.01	-0.02	0.05
Er	1.44	2.52	0.02	0.03	Y	14.7	1.53	0.01	0.26
Eu	0.27	2.99	0.01	0.01	Yb	1.74	1.70	0.01	0.02
Ga	21.4	2.53	-0.30	0.30	Zn	40.1	1.96	0.18	0.85
Gd	2.11	3.58	0.01	0.09	Zr	88.2	3.11	1.52	1.53
Hf	4.32	2.48	-0.05	0.09	SiO ₂ *	72.63	0.11	0.03	0.07
Hg	3.58	4.36	0.03	0.17	Al ₂ O ₃ *	12.68	0.44	0.03	0.04
Ho	0.43	3.00	0.01	0.01	Fe ₂ O ₃ *	0.63	1.65	0.01	0.01
In	0.041	3.02	0.01	0.001	FeO*	0.069	1.30	0.01	0.001
La	20	2.02	0.19	0.30	MgO*	0.25	2.06	-0.002	0.004
Li	8.16	1.43	0.04	0.12	CaO*	0.8	1.37	0.01	0.01
Lu	0.3	3.73	0.01	0.01	Na ₂ O*	3.01	0.43	0.01	0.01
Mo	4.73	2.09	0.01	0.11	K ₂ O*	4.65	0.68	0.01	0.03
Nb	27.8	1.96	-0.14	0.58	TiO ₂ *	0.079	1.36	0.01	0.001
Nd	12	3.45	0.05	0.47	P ₂ O ₅ *	0.004	2.17	0.01	0.0001
Ni	1.46	2.10	0.01	0.03	MnO*	0.051	1.98	-0.0005	0.0007
Pb	44.3	2.49	0.19	1.23	LOI*	4.93	0.76	0.02	0.03
Pr	3.78	1.69	0.03	0.06	TC*	0.028	3.07	0.01	0.001

注:标注“*”的元素质量分数为 10^{-2} 。

源监督检测中心、河南省岩石矿物测试中心、河北省地质实验测试中心、中国地质调查局南京地质调查中心、中国地质调查局西安地质调查中心、国土资源部东北矿产资源监督检测中心、核工业东北分析测试中心、中国地质调查局天津地质调查中心。本文对63种成分进行了定值,其中珍珠岩的FeO成分含量比较低,所以配制 $T(\text{FeO}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.5 \text{ mg/mL}$ 的重铬酸钾溶液并加大样品称样量为1.000g来进行实验。针对珍珠岩的高膨胀性,在进行灼烧减量测定时,要求盖上坩埚盖、缓慢升温进行灼烧,达到温度30min后将坩埚盖取下,进行灼烧。其他成分所采用的定值方法,都是以最经典的检测方法为首选。如ICP-MS测定Cd时易产生干扰,故采用石墨炉AAS法^[27-28];W、Mo定值采用传统极谱法;As、Sb采用原子荧光光谱法^[29-30];U采用激光荧

光法。主量元素采用经典化学方法,其中SiO₂采用重量法;Al₂O₃、CaO、MgO采用容量法;Fe₂O₃、TiO₂采用比色法;K₂O、Na₂O、MnO采用原子吸收分光光度法等。微量元素采用干扰少的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[31-33]。各成分所采用的分析方法列于表4。

3.2 定值数据统计处理

珍珠岩标准物质研制中,共9家实验室参与定值工作,测试了63种成分,每个协作实验室对每一成分提交4个重复的检测数据。对各协作实验室提交的定值数据,检查检测方法是否符合要求,对方法有缺陷的数据和测试精密度差的数据组予以剔除。在此基础上,按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)进行数据的统计处理。采用格拉布斯法、狄克逊法进行离群值检验,离群值

表 4 定值测试各元素所采用的测定方法

Table 4 Determination methods of each element in the certified values test

测试项目	测试方法	测试项目	测试方法
Ag	ICP-MS, ES	Sb	ICP-MS, AFS
As	ICP-MS, AFS	Sc	ICP-MS, ICP-OES
B	ICP-OES, ES	Sm	ICP-MS, ICP-OES
Ba	ICP-MS, ICP-OES	Sn	ICP-MS, ES
Be	ICP-MS, ICP-OES	Sr	ICP-MS, ICP-OES
Bi	ICP-MS, AFS	Ta	ICP-MS
Cd	ICP-MS, GFAAS	Tb	ICP-MS, ICP-OES
Ce	ICP-MS, ICP-OES	Th	ICP-MS
Co	ICP-MS, ICP-OES	Tm	ICP-MS, ICP-OES
Cr	ICP-MS, ICP-OES	U	ICP-MS, LF
Cs	ICP-MS, ICP-OES	V	ICP-MS, ICP-OES
Cu	ICP-MS, ICP-OES	W	ICP-MS, ICP-OES
Dy	ICP-MS, ICP-OES	Y	ICP-MS
Er	ICP-MS, ICP-OES	Yb	ICP-MS, ICP-OES
Eu	ICP-MS, ICP-OES	Zn	ICP-MS, ICP-OES
Ga	ICP-MS	Zr	ICP-MS, ICP-OES
Gd	ICP-MS, ICP-OES	SiO ₂	GR, VOL, XRF
Hf	ICP-MS	Al ₂ O ₃	VOL, ICP-OES, XRF
Hg	CV-AAS, AFS	Fe ₂ O ₃	COL, ICP-OES, XRF
Ho	ICP-MS, ICP-OES	FeO	VOL
In	ICP-MS, GFAAS	MgO	VOL, ICP-OES, XRF
La	ICP-MS, ICP-OES	CaO	VOL, ICP-OES, XRF
Li	ICP-MS, ICP-OES	Na ₂ O	AAS, ICP-OES, XRF
Lu	ICP-MS, ICP-OES	K ₂ O	AAS, ICP-OES, XRF
Nb	ICP-MS	TiO ₂	COL, ICP-OES, XRF
Nd	ICP-MS, ICP-OES	MnO	AAS, ICP-OES, XRF
Ni	ICP-MS, ICP-OES	P ₂ O ₅	COL, ICP-OES, XRF
Pb	ICP-MS, ICP-OES	H ₂ O ⁺	GR
Pr	ICP-MS, ICP-OES	CO ₂	VOL, IR
Rb	ICP-MS, ICP-OES	TC	VOL, IR
S	ICP-OES, IR, VOL	LOI	GR

注: 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; GFAAS—火焰原子吸收光谱法; XRF—X 射线荧光光谱法; VOL—容量法; COL—分光光度法; GR—重量法; IR—红外燃烧法; ES—电弧火花发射光谱法; CV-AAS—冷原子吸收光谱法; LF—激光荧光法。

不参与后续的统计处理。经统计,珍珠岩标准物质原始数据共 2500 项,剔除 68 个离群值数据,剔除率为 2.7%。最后采用夏皮洛-威尔克法对平均值数据组进行正态分布检验,检验结果均为正态分布。

3.3 标准值及不确定度

根据《一级标准物质技术规范》的基本要求,本次所研制的珍珠岩标准物质所有数据均呈正态分布,以每一个测量单元的平均值构成一组新的测量数据,计算出总的平均值则为该特性量的标准值。按照 JJF 1343—2012 的规定,本项目研制的珍珠岩

标准物质的不确定度的来源由三部分组成:均匀性引入的不确定度(u_{bb})、稳定性引入的不确定度(u_s),以及定值过程引入的不确定度(u_{char}),其中 u_{char} 包含定值过程引入的 A 类不确定度(u_a)和 B 类不确定度(u_b)。将三种不确定度进行合成,即为标准物质的合成不确定度(u_{CRM}),其计算公式为:

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

式中: $u_{char} = \frac{\sqrt{s}}{n}$ (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)。

将合成标准不确定度(u_{CRM})乘以包含因子 k ,即为研制标准物质特性量值的扩展不确定度(U_{CRM}):

$$U_{CRM} = k \times u_{CRM}$$

式中:包含因子 k 取值 2。

按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》,对于单一方法的元素定值需进行 B 类不确定度评定,评定公式为:

$$S = \Delta / k$$

式中: S 为转化成的标准偏差; Δ 为通常情况下估计出某项影响因素的极限值; k 为被测量不同分布时的包含因子,在正态分布下,置信概率为 95% 时, $k = 1.96$ 。

本次 LOI、H₂O⁺、FeO、Ga、Hf、Nb、Ta、Th 和 Y 定值采用了单一分析方法,需进行 B 类不确定度评定。对于没有参与均匀性和稳定性检验的元素 S、CO₂ 和 H₂O⁺,其均匀性和稳定性的不确定度参考 TC 和灼烧减量的不确定度,再进行合成不确定度计算。珍珠岩标准物质各组分的标准值及扩展不确定度见表 5。

3.4 标准值的溯源性

为保证标准物质的认定值尽可能溯源到 SI 单位或参考标准,珍珠岩成分分析标准物质采用以下措施保证溯源性:①实验室所有标准溶液都是国家级有证标准溶液,新购置的标准溶液需经验收合格后才能投入使用。②所有仪器设备及计量器皿都经过计量部门的检定。③本次研制标准物质所采用的检测方法都是非常成熟且在地质行业使用多年的方法。④珍珠岩标准物质的研制采用了先进的仪器设备。⑤在定值过程中,根据珍珠岩不同元素含量的差异,采用了不同的国家一级标准物质进行质量监控,监控结果均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)质量控制要求。

表 5 珍珠岩标准物质的标准值和扩展不确定度

(续表 5)

Table 5 Certified values and expanded uncertainties of the perlite standard material

定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-2}$)	定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-6}$)
SiO ₂	72.72±0.25	Gd	2±0.3
Al ₂ O ₃	12.69±0.13	Hf	4.3±0.4
TFe ₂ O ₃	0.62±0.05	Hg*	(3.4)
FeO	0.07±0.01	Ho	0.44±0.05
MgO	0.25±0.02	In	0.04±0.01
CaO	0.82±0.04	La	21±2
Na ₂ O	3.03±0.05	Li	8.3±0.5
K ₂ O	4.65±0.12	Lu	0.31±0.04
TiO ₂	0.079±0.004	Mo	4.8±0.4
P ₂ O ₅	0.004±0.0004	Nb	30±3
MnO	0.051±0.003	Nd	12.4±1.6
LOI	4.97±0.13	Ni	1.49±0.14
TC	0.028±0.004	Pb	46±5
CO ₂	(0.045)	Pr	3.9±0.3
H ₂ O ⁺	4.91±0.14	Rb	334±15

定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-6}$)	定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-6}$)
Ag	0.053±0.007	S	(38)
As	0.59±0.04	Sb	(0.08)
B	26±2	Sc	3.4±0.4
Ba	164±18	Sm	2.3±0.2
Be	8.5±0.6	Sn	2.2±0.3
Bi	0.18±0.03	Sr	118±9
Cd	0.07±0.01	Ta	3±0.3
Ce	37±3	Tb	0.34±0.04
Co	0.33±0.05	Th	35±5
Cr	(2.3)	Tm	0.25±0.05
Cs	13.8±0.9	U	19±2
Cu	(1.9)	V	(2.6)

定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-6}$)	定值 项目	标准值及扩展不确定度 ($\times 10^{-6}$)
Dy	2±0.3	W	1.9±0.2
Er	1.46±0.09	Y	14±2
Eu	0.29±0.04	Yb	1.8±0.2
Ga	22±2	Zn	40±3
		Zr	91±6

注：标注“*”的元素质量分数为 10⁻⁹。括号内的数据为参考值。

4 结论

本文研制的珍珠岩成分分析标准物质经候选物加工、粉碎、均匀性检验和稳定性检验，标准物质符合《一级标准物质技术规范》规范要求。均匀性、稳定性检验采用了与定值方法一致的检测技术，选取的定值技术都是该成分适宜、正确度高的检测技术，保证了定值数据的准确性。通过中国 9 家具有资质能力和定值经验的实验室协作定值，根据《标准物质定值的通用原则及统计学原理》进行数据统计处理，确定了珍珠岩 63 种成分含量及不确定度。

该标准物质已被批准为国家一级标准物质(编号为 GBW07137)，基本涵盖了实验室检测所需的化学成分。珍珠岩成分分析标准物质的研制，丰富了中国地质矿产成分分析标准物质系列，其化学成分众多，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。由于地质样品基体复杂，今后还需要研制更多珍珠岩岩石矿物标准物质以满足不同样品分析需求。

Preparation of Perlite Reference Material for Compositional Analysis

FANG Pengda^{1,2}, ZHANG Lijuan^{1,2}, WANG Jiasong^{1,2*}, WEI Shuang^{1,2}, XU Tiemin^{1,2}

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China)

HIGHLIGHTS

- (1) There are 63 certified value components, which meet the quality control requirements of perlite in different industries.
- (2) The uncertainty of a certified value integrated the uncertainties caused by homogeneity, stability and values.
- (3) The contents of Mg, Ca and Fe are all less than 1%, providing a standard basis for the detection of low-content samples.

ABSTRACT

BACKGROUND: Perlite is a vitreous rock formed by rapid cooling of volcanic eruptive acidic lava. It is a very important non-metallic mineral, because of its brittleness, light weight, rapid expansion on heating, and other excellent characteristics, and is widely used in construction, water treatment, agriculture and other fields. However, according to the International Database for Certified Reference Materials (COMAR), there is no reference material for perlite composition analysis at home and abroad. So, in order to meet the research needs of perlite, it is necessary to develop one.

OBJECTIVES: To develop a reference material for composition analysis of perlite. The reference material can basically cover the chemical composition needed by the market.

METHODS: Perlite samples were collected from Shangcheng County, Henan Province. The collected samples were dried and picked out, the bulk ore was crushed and ground in a ball mill for 40h, then the samples were coarse crushed and discharged, and the debris was removed by 1mm sieve. The samples were dried at 105°C for 24h, dehydrated and inactivated. After drying, the samples were crushed in a grinder containing high-alumina ceramic balls, and the grinding time was determined by the time required to meet the particle size requirements of the first class standard substance. The processed samples were stored temporarily in polyethylene plastic vats under constant temperature and clean conditions, then sub-packed at 70g per bottle for test. Random samples were taken for homogeneity and stability tests. Through nine collaborative laboratories, more targeted valuation methods such as the gravimetric method, volumetric method, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry were used to ensure the accuracy of the perlite valued components.

RESULTS: Fifteen items of 60 components were tested for uniformity and stability, including Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, In, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zn, Zr, SiO₂, Al₂O₃, TFe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅, LOI, TC, and rare earth elements. The RSD of most of the components was less than 3%, and the F value of the variance test was less than the critical value [$F_{0.05}(29, 60) = 1.65$], indicating that the homogeneity of the reference material was good. During the stability inspection period, there was no significant difference in the content of the 60 components, indicating that the reference material was stable. The data were processed in accordance with *General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials* and outlier tests were performed using the Grubbs and Dixon methods. According to statistics, there were 2500 original data of perlite reference material, and 68 outliers were eliminated, with an elimination rate of 2.7%. The standard value and uncertainty of the certified reference material for perlite composition analysis were determined by statistical processing of the constant value test data. The normal distribution of the mean data set was tested by the method of Shapiro-wilk, and the test results were all normal distribution. The final values were 63 components, covering major, trace, and all rare earth elements. The contents of three major components MgO, CaO and TFe₂O₃ were all less than 1%, which formed a gradient with the existing silicate reference material content.

CONCLUSIONS: The certified reference material for perlite composition analysis developed in this paper has met the requirements of *Technical Norm of Primary Reference Material* (JJF1006—94) by processing, crushing, homogeneity and stability test of the candidate. The test for uniformity and stability adopts the same detection technology as the fixed value method, and the selected fixed value technology is suitable and accurate, which ensures the accuracy of the fixed value data. The development of perlite composition analysis standard material has enriched the series of China geological mineral composition analysis standard material, and its chemical composition is numerous, it provides important technical support for instrument calibration, analysis method verification, quality control and quantity traceability of modern analytical technology.

KEY WORDS: perlite; reference materials; component analysis; certified value; inductively coupled plasma-mass spectrometry/optical emission spectrometry

参考文献

- [1] 严育通,贾宝剑,周红升,等. 珍珠岩矿床地质背景研究进展[J]. 信阳师范学院学报, 2016, 29(4): 645-649.
Yan Y T, Jia B J, Zhou H S, et al. The geological background research progress of perlite deposits [J]. Journal of Xinyang Normal University, 2016, 29(4): 645-649.
- [2] 杜鹏. 我国珍珠岩资源概况及开发利用现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2016(4): 6-8.
Du P. Present situation of exploitation and utilization of perlite resources in China [J]. China Non-metallic Mineral Industry, 2016(4): 6-8.
- [3] 于永生,葛灵,武珂,等. 我国珍珠岩矿产综合利用及其发展战略[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 159-163.
Yu Y S, Ge L, Wu K, et al. Comprehensive utilization and development strategy of perlite mineral resources in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6): 159-163.
- [4] 张宪圆,林克辉,谢红波. 国内外珍珠岩概述及其在建筑领域的应用分析[J]. 广东建材, 2012, 28(2): 19-21.
Zhang X Y, Lin K H, Xie H B. Overview of perlite at home and abroad and analysis of its application in construction field [J]. Guangdong Building Materials, 2012, 28(2): 19-21.
- [5] Lin Y F, Li X G, Huang Q H. Preparation and characterization of expanded perlite/wood-magnesium composites as building insulation materials [J]. Energy and Buildings, 2021, 231: 1-9.
- [6] Bageri B, Ahmed A. Effect of perlite particles on the properties of oil-well class G cement [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 199: 1-8.
- [7] Huang G P, Deepak P, Rajender G, et al. Thermal properties of calcium sulfoaluminate cement-based mortars incorporated with expanded perlite cured at cold temperatures [J]. Construction and Building Materials, 2021, 274: 1-13.
- [8] Mohamed A, Basfar S, Elkhatny S, et al. Impact of perlite on the properties and stability of water-based mud in elevated-temperature applications [J]. ACS Omega, 2020, 5(50): 32573-32582.
- [9] 王世香,邹法俊. 膨胀珍珠岩生产工艺及废气治理措施研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(S2): 349-352.
Wang S X, Zou F J. Research on swelling perlite production technology and control measures of exhaust gas [J]. Environment Science & Technology, 2015, 38(S2): 349-352.
- [10] 马万征,刘帅帅,马万敏,等. 改性硅藻土与珍珠岩联合处理氨氮废水的研究[J]. 应用化工, 2015, 44(11): 2030-2035.
Ma W Z, Liu S S, Ma W M, et al. Study on treatment of waste water containing ammonia nitrogen by modified diatomite and perlite [J]. Applied Chemistry Industry, 2015, 44(11): 2030-2035.
- [11] 胡雨彤,时连辉,刘登民,等. 不同比例珍珠岩对污泥堆肥理化性状与孔雀草生长的影响[J]. 生态学杂志, 2014, 25(7): 1949-1954.
Hu Y T, Shi L H, Liu D M, et al. Effects of different perlite additions on physical and chemical properties of sewage sludge compost and growth of *Tagetes patula* [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2014, 25(7): 1949-1954.
- [12] 李坦平,娄晓明,李爱阳. 食品助滤剂珍珠岩中有害金属元素的质谱分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(10): 242-247.
Li T P, Lou X M, Li A Y. Determination of harmful metal elements in food filter aid perlite by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(10): 242-247.
- [13] 李晓兰,于志龙. 浅析珍珠岩助滤剂的精深加工制备研究[J]. 冶金与材料, 2020, 40(6): 42-43.
Li X L, Yu Z L. Study on the deep processing and preparation of perlite filter aid [J]. Metallurgy and Materials, 2020, 40(6): 42-43.
- [14] Ni S Y, Wang N N, Guo X, et al. Li_4SiO_4 -based sorbents from expanded perlite for high-temperature CO_2 capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 1-11.
- [15] Li R J, Zhao Y J. Enhanced thermal conductivity of composite phase change materials based on carbon modified expanded perlite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 124226.
- [16] Babas H, Kaichouh G, Khachani M, et al. Equilibrium and kinetic studies for removal of antiviral sofosbuvir from aqueous solution by adsorption on expanded perlite: Experimental, modelling and optimization [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 100962.
- [17] Sebestova P, Cerny V, Drochytka R. Study of calcium-silicate composite lightened by waste expanded perlite [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1039(1): 012014.
- [18] Lapčík L, Vašina M, Lapčíková B, et al. Study of the material engineering properties of high-density poly(ethylene)/perlite nanocomposite materials [J]. Nanotechnology Reviews, 2020, 9(1): 1491-1499.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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): 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.
- [22] 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 Z P, Peng J, Wang G Z, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 111-120.
- [23] 杨榕,顾铁新,潘含江. GBW10010a 大米标准物质复(研)制及数据特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 866-877.
Yang R, Gu T X, Pan H J. Preparation of reference materials GBW10010a for rice component and data characteristics [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 866-877.
- [24] 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.
- [25] 戚学祥. 河南信阳珍珠岩矿床特征及其应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1997(Z1): 102-103.
Qi X X. Characteristics and application of perlite deposit in Xinyang, Henan Province [J]. *Bulletin of Minerals, Petrology and Geochemistry*, 1997(Z1): 102-103.
- [26] 韩复兴,杨大千,黄晨. 信阳上天梯珍珠岩矿绿色建设思路分析[J]. *陶瓷*, 2020(9): 28-32.
Han F X, Yang D G, Huang C. Analysis on green construction of Shangtiandi perlite mine in Xinyang [J]. *Ceramics*, 2020(9): 28-32.
- [27] 张晗,薛爱芳,陈浩,等. 轻质萃取剂的分散液液微萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定生活用水中痕量 Pb 与 Cd [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(10): 3264-3268.
Zhang H, Xue A F, Chen H, et al. Low-density solvent based dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace lead and cadmium in domestic water [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(10): 3264-3268.
- [28] 刘香英,袁建,崔建勇,等. 改进的原子吸收法测定土壤样品中的6种重金属元素[J]. *世界核地质科学*, 2019, 36(2): 109-115.
Liu X Y, Yuan J, Cui J Y, et al. Determination of six heavy metal elements in soil samples by improved atomic absorption spectrometry [J]. *World Nuclear Geoscience*, 2019, 36(2): 109-115.
- [29] 赵小学,位志鹏,王建波,等. 王水水浴消解/ICP-MS法测定土壤及水系沉积物中 As、Se、Sb、Hg、Bi 的适用性研究[J]. *中国测试*, 2021, 47(9): 61-69.
Zhao X Y, Wei Z P, Wang J B, et al. Study on determination of As, Se, Sb, Hg and Bi in soil and sediment by ICP-MS with water bath [J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(9): 61-69.
- [30] 郑智慷,王家松,曾江萍,等. 微波消解-原子荧光光谱法测定化探样品中的砷和锑[J]. *地质调查与研究*, 2019, 42(4): 263-266.
Zheng Z K, Wang J S, Zeng J P, et al. Determination of arsenic and antimony in geochemical samples by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Geological Survey and Research*, 2019, 42(4): 263-266.
- [31] 刘宇,魏双. 高压消解-电感耦合等离子体质谱法测定铌钽矿石中铌钽含量[J]. *地质调查与研究*, 2018, 41(3): 232-234.
Liu Y, Wei S. Determination of niobium and tantalum content in Nb-Ta ore by high pressure digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geological Survey and Research*, 2018, 41(3): 232-234.
- [32] 方蓬达,张莉娟,王家松,等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定砂岩型铀矿中主量及铀、钍成分[J]. *华北地质*, 2021, 44(2): 35-39.
Fang P D, Zhang L J, Wang J S, et al. Simultaneous determination of major elements, uranium and thorium in sandstone type uranium deposits by melting sample preparation wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *North China Geology*, 2021, 44(2): 35-39.
- [33] 李洁. ICP-MS 直接定量分析细粒岩石中的微量金属元素[J]. *世界有色金属*, 2017(5): 138-139.
Li J. Direct quantitative analysis of trace metal elements in fine rock by ICP-MS [J]. *World Nonferrous Metals*, 2017(5): 138-139.