

王干珍, 彭君, 李力, 等. 锰矿石成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 314 - 323.

WANG Ganzhen, PENG Jun, LI Li, et al. Preparation of Standard Material for Composition Analysis of Manganese Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 314 - 323.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202104080051]

锰矿石成分分析标准物质研制

王干珍¹, 彭君^{1*}, 李力², 秦毅¹, 曹健¹, 田宗平¹

(1. 湖南省地质测试研究院, 湖南长沙 410007;

2. 湖南省有色地质勘查局二四五队, 湖南吉首 416007)

摘要: 锰矿中有毒有害元素对锰提纯工艺、生产环境和产品质量的影响, 一直是困扰锰行业发展的技术难题, 也是实验测试亟需解决的质量基础共性技术问题。目前, 国内外现有的锰矿石成分分析标准物质共有 10 个, 定值成分有 Mn、Fe、Al₂O₃ 和 SiO₂ 等 17 种, 均缺乏 Cl、F、Pb、Cd、Co、Cr、Hg 和 As 等有害成分的定值, 从而无法满足锰提纯工艺研发、环境监测评估、锰矿进口监督、检测方法评价等需要。本文研制了 2 个锰矿石成分分析标准物质 (GBW07139、GBW07140), 候选物样品采自湖南省和新疆自治区的 3 个大型锰矿区, 根据矿床类型采用单独或组合方式进行样品制备, 样品全部通过 97 μm 标准筛和均匀性初检, 并分装为最小包装单元。通过对随机抽取的 2 × 30 瓶样品进行均匀性检验, $F_{\text{实测值}}$ 均小于 $F_{0.05}(29, 60) = 1.59$, 且相对标准偏差为 0.45% ~ 6.44%, 表明样品的均匀性好。在一年时间内进行长期和短期稳定性检验, 采用线性模型/平均值一致性数据统计, 未发现统计学意义的明显差异, 表明样品的稳定性好。通过 10 家实验室对 Mn、MnO₂、SiO₂、Al₂O₃、Fe、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TiO₂、S、P、Cu、Co、Zn、Ni、Pb、Cd、Hg、Cr、As、Cl、F 共 23 种成分进行协作定值, 2 个锰矿石成分分析标准物质中 Mn 质量分数分别为 21.63% 和 41.55%, Cl 质量分数为 38×10^{-6} 和 1214×10^{-6} , Ni 质量分数为 1075×10^{-6} 和 30.9×10^{-6} , 具有较宽泛的含量范围和代表性。该批锰矿石成分分析标准物质实现了锰矿石成分分析标准物质中 Cl、F、Pb、Cd、Cr、Co、Hg 和 As 成分的定值, 适用于锰相关分析检测质量控制。

关键词: 锰矿石; 成分分析; 标准物质; 标准值; 氯

要点:

(1) 以堆积型氧化锰矿和沉积型碳酸锰矿床的锰矿石作为候选物, 保障了标准物质样品中 9 种含锰矿物和 8 种伴生矿物的良好代表性。

(2) 对锰矿石中成矿元素、脉石主要成分和有害元素等 23 个成分含量进行定值, 新增 Cl、F、As、Pb、Cd、Cr、Co 和 Hg 成分的定值。

(3) 该批次标准物质可为锰矿的地质勘探评价、综合利用研究、进口贸易评估、环境监测评价和实验测试质量保证等提供技术支撑。

中图分类号: TQ421.31

文献标识码: A

锰矿石是关系国民经济的急缺型金属矿产, 被广泛应用于钢铁、冶金、化工、建材和环境等领域^[1-5], 因此, 锰矿资源是经济发展的重要原料

和战略物资。中国受锰矿品位低、镶嵌粒度细、杂质含量高、保有量少等因素的制约, 每年依靠大量进口以保障国内锰矿的需求^[6-10]。为提升中国锰矿资

收稿日期: 2021-04-08; 修回日期: 2021-08-04; 接受日期: 2021-09-21

基金项目: “国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项“多用途的锰矿石成分分析标准物质研制”(2016YFF020110307); 中央引导地方科技发展专项资金项目(2018KT5001)

第一作者: 王干珍, 研究员级高级工程师, 从事地质实验测试工作。E-mail: 1345817528@qq.com。

通信作者: 彭君, 博士, 高级工程师, 从事地质实验测试工作。E-mail: pengjun6539@126.com。

源自给能力,锰行业形成了“找富矿、贫变富、深加工”的锰矿利用技术方针^[6],截至2020年底中国锰矿自给能力约40%。随着锰冶炼提纯技术的提升以及环境保护的加强,特别是近十年来研究发现了锰矿石中Co、Ni和P等有害杂质对冶炼工艺及产品质量的影响^[11-13],Cl对电解锰生产工艺的严重危害^[14-15],以及Pb、Ni、Hg、Cr、Cd、F和As等对冶炼和环境污染破坏^[16-19]等,为预防和避免锰矿石中有毒有害元素对锰业工艺和生产效益的影响,国内外锰行业加强了锰矿石中Cl、As、Hg、Ni和Pb等有毒有害元素的检测和评价。

中国现有的锰矿石成分分析国家一级标准物质,是由中南冶金地质研究所2000年研制的3种共6个锰矿石成分分析标准物质(GBW07261~GBW07266),对Mn、SiO₂、Al₂O₃、Fe、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、S、P、Cu、Zn、Ni、MnO₂和BaO等16种成分进行了定值^[20],其Mn质量分数在15%~46%。国外有美国国家标准技术研究所研制的NIST-SRM-25d、欧盟研制的BAS-BCS-CRM176/3和BAS-BCS-CRM176/4、日本研制的JSS861-2锰矿成分分析标准物质,对锰矿石成分的定值为Mn、SiO₂(Si)、Al₂O₃(Al)、Fe₂O₃(Fe)、CaO(Ca)、MgO、K₂O、Na₂O、TiO₂、S、P₂O₅(P)、Cu、Co和BaO共14种成分。上述国内外共10个锰矿石成分分析标准物质中,均缺少部分有害有毒成分的定值,不能完全满足锰矿开发利用和科学研究等的需要,所以急需研制新的能涵盖Cl、F、Pb、Cd、Cr、Co、Hg和As元素的锰矿石成分分析标准物质。

本文按照一级标准物质技术规范(JJF 1006—94),开展了锰矿石成分分析标准物质研制工作。首先在对10处锰矿矿区地质资料与矿石特征研究的基础上,确定在湖南永州市零陵区东湘桥锰矿床,新疆和静县、阿克陶县锰矿床采集3个锰矿样品,然后根据堆积型氧化锰矿石和沉积型碳酸锰矿石类型制备成具有代表性的2个标准物质候选物。选择10家具有国家检验检测资质、能力的实验室,采用化学分析方法、电感耦合等离子体质谱法和发射光谱法(ICP-MS/OES)^[21-24]等进行合作定值,依据标准物质定值的通用原则及统计学原理,经数据统计处理确定了本次研制的2个锰矿成分分析标准物质的标准值和不确定度,其定值成分共23种:Mn、MnO₂、SiO₂、Al₂O₃、Fe、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TiO₂、S、P、Cu、Co、Zn、Ni、Pb、Cd、Hg、Cr、As、Cl、F。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的矿床与矿石特征

通过对湖南、新疆、四川、重庆、贵州、内蒙等10个矿床的地质资料收集、研究和筛选。最后确定在湖南永州市零陵区东湘桥锰矿床(编号Y-Mn-1)、新疆和静县锰矿床(编号Y-Mn-2)和阿克陶县奥尔托喀纳什锰矿床(编号Y-Mn-3)采集候选物样品。

对候选物样品采用X射线多功能粉晶衍射仪(D8 Advance型,德国Bruker公司)进行测定,3个原矿样品中含有菱锰矿、软锰矿、褐锰矿、羟锰矿、钡镁锰矿、黑锌锰矿、水钠锰矿、方铁锰矿和水锰矿等9种含锰矿物;含有云母、针铁矿、电气石、硅灰石、辉钼矿、尖晶石、沸石、蛭石等8种伴生矿物。用X射线荧光光谱仪(Axios^{max}型,荷兰帕纳科公司)进行测定,样品中Mn、Si、Al、Fe、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、Ni、Zn、Cl和S等组分的质量分数具有较宽泛的范围,且具有很好的互补性,同时Y-Mn-1为氧化锰矿,Y-Mn-2、Y-Mn-3为碳酸锰矿。因此,本次采集的锰矿石候选物样品具有一定的代表性。

1.2 候选物的采集与制备

根据候选物矿床与矿石特征研究结果和一级标准物质规范要求,对采集的3个候选物样品(Y-Mn-1~Y-Mn-3)用颚式和对辊破碎机破碎至全部通过1000μm标准筛,再进行不少于72h的混匀。然后根据锰矿石类型将堆积型氧化锰矿(Y-Mn-1)和沉积型碳酸锰矿(Y-Mn-2、Y-Mn-3)分别制备2个锰矿石成分分析标准物质候选物粗粒级样;最后用盘磨机粉碎至全部通过97μm标准筛,105℃烘干、灭活48h以上,混料机混匀48h以上,分装成100g/瓶的最小包装单元。其中,在样品制备成1000μm和97μm后的2个阶段各取10份有代表性的样品,先将1000μm粗样制备成97μm分析样,再按照定值方法进行锰质量分数的均匀性初检。样品采集、制备及初检情况见表1。

1.3 候选物粒度检查

从最小包装单元的2种样品(MnBW-1、MnBW-2)中随机各抽取1瓶,采用激光粒度分布测试仪(JL-1177型,成都精新粉体测试设备有限公司)进行粒度测定,测定结果的累计分布和频度分布见图1。可以看出粒度呈现典型的正态分布,且粒度小于≤100μm占比均>99.5%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范第2部分:岩石矿物样分析试样制备》(DZ/T 0130.2—2006)锰矿分析粒度要求。

表1 候选物的采集与制备

Table 1 Collection and preparation of candidates

候选物 编号	样品采集与粗样制备						样品配制与细样制备				
	原矿编号	质量 (kg)	粒度 (μm)	锰含量 ^① ($n=10$)		分取量 (kg)	总质量 (kg)	粒度 (μm)	锰含量 ^② ($n=10$)		分装 (瓶)
				平均值 (%)	RSD (%)				平均值 (%)	RSD (%)	
MnBW-1	Y-Mn-1	145	1000	21.59	0.70	110	110	97	21.65	0.89	1006
MnBW-2	Y-Mn-2	95	1000	41.34	0.50	55	110	97	41.49	0.71	1005
	Y-Mn-3	76	1000	41.91	0.67	55					

注: ① 1000 μm 粗样测定结果及相对标准偏差; ② 97 μm 细样测定结果及相对标准偏差。

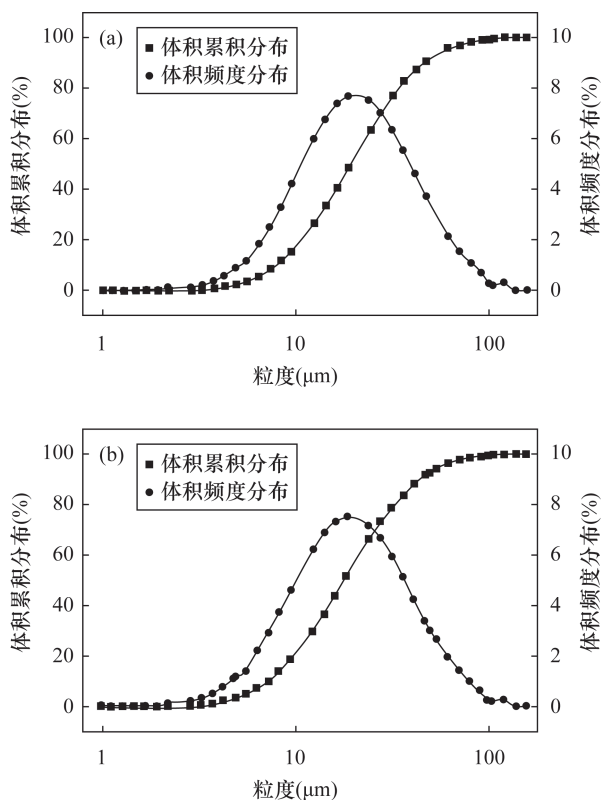


图1 候选物(a) MnBW-1和(b) MnBW-2 粒度分布图

Fig. 1 Grain distribution curves of the candidates:

(a) MnBW-1; (b) MnBW-2

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

按照 JJF 1006—94 对均匀性检验抽样数量 $3\sqrt{N}$ ($N=1005\sim 1006$) 的规定,采用随机表法从分装的最小包装单元中各抽取 30 瓶样品,对所有 23 个定值成分按照定值方法进行均匀性检验,每瓶样品每个成分报出 4 个检验结果。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 (RSD) 对标准物质的均匀性作出评价,均匀性检验结果见表 2。2 种候选物样品中

23 个参数均匀性检验的 $F_{\text{实测值}}$ 均小于临界值 $F_{0.05(29,60)} = 1.59$, RSD 在 0.45% ~ 6.44% 范围内,表明 2 种候选物样品的组内和组间测试结果无明显差异,样品的均匀性好。

根据均匀性检验分析方法,结合检验结论,本次锰矿石成分分析标准物质的最小取样量均为 0.1g。

2.2 稳定性检验

2.2.1 长期稳定性

在一年时间内,对随机抽取 2(种) × 3(瓶) 共 6 瓶样品,依据“先密后疏”的原则,在室内、通风和室温条件下保存 0、30、90、180、360d 后,分 5 次分别取样对 23 个参数进行长期稳定性检验,每个时间点进行 4 次独立测定。按照 JJF 1343—2012 线性模型 ($Y = b_0 + b_1X$) 进行长期稳定性统计分析。从表 3 数据可知, $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$,各定值成分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,在一年考察期内,锰矿石成分分析标准物质中的 23 个参数成分含量检测结果均能保持稳定,表明本批次候选物的长期稳定性良好。

2.2.2 短期稳定性

随机抽取 2 × 3 × 3 瓶样品,第 1 组 6 瓶采用汽车运输 0、2000、5000、10000km 后,第 2 组 6 瓶和第 3 组 6 瓶分别在 -22℃ 和 60℃ 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 4 次独立测定,测试数据按照 JJF 1343—2012 平均值一致性进行统计分析。经颠簸和不同温度贮存前后的一致性检验结果 $t < t_{0.05}$,表明本批次候选物的短期稳定性良好。

综上所述,在通风、阴凉、干燥和室温自然保存条件下,以及在正常运输和极端温度保存条件下,本系列锰矿石候选物具有良好的稳定性。研制单位在今后进行定期监测,确保本批次锰矿石成分分析标准物质的正常使用。

表 2 候选物均匀性检验结果

Table 2 Results of homogeneity test for the candidates

样品编号	统计项目	Mn	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	S	P
MnBW - 1	$\bar{x}(\times 10^{-2})$	21.50	31.63	28.96	4.94	14.51	0.48	0.45	0.60	0.032	0.15	0.013	0.29
	RSD(%)	1.35	0.99	1.02	1.51	0.79	3.66	2.94	1.34	3.98	4.81	5.32	3.80
	$F_{\text{实测值}}$	1.32	1.24	0.99	1.02	1.38	0.95	0.77	0.76	0.81	0.90	1.56	1.03
MnBW - 2	$\bar{x}(\times 10^{-2})$	41.41	15.02	15.16	0.92	0.62	3.62	2.01	0.018	0.23	0.050	0.25	0.18
	RSD(%)	0.45	1.82	0.78	5.04	2.92	1.72	2.84	6.44	4.65	5.80	4.75	8.19
	$F_{\text{实测值}}$	0.59	1.08	1.06	0.90	0.92	1.09	0.60	1.37	0.41	0.64	0.94	1.22
样品编号	统计项目	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	Co	As	Cl	F	
MnBW - 1	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	165	1075	514	46.8	13.9	226	0.60	176	130	36.1	249	
	RSD(%)	1.96	1.48	2.81	4.57	1.95	3.81	4.31	2.73	2.60	4.94	3.54	
	$F_{\text{实测值}}$	1.33	1.34	0.68	0.82	1.01	0.76	0.85	1.57	0.63	0.72	1.05	
MnBW - 2	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	196	31.0	28.8	17.0	0.21	61.7	0.035	13.7	129	1214	401	
	RSD(%)	2.28	3.16	4.05	7.26	6.40	3.01	5.30	2.33	2.10	0.97	3.83	
	$F_{\text{实测值}}$	1.18	1.48	0.38	0.51	0.48	0.64	1.05	1.04	0.95	0.75	1.07	

表 3 候选物长期稳定性检验结果

Table 3 Results of long-term stability test for the candidates

组分	样品 MnBW - 1				样品 MnBW - 2			
	$\bar{x}(\times 10^{-2})$	RSD(%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	$\bar{x}(\times 10^{-2})$	RSD(%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
Mn	21.46	0.64	-0.02322	0.03081	41.59	0.10	-0.00278	0.01577
MnO ₂	31.67	0.45	0.00095	0.05447	14.99	0.95	-0.00546	0.05335
SiO ₂	28.96	0.089	0.00236	0.00882	15.16	0.36	-0.00185	0.02049
Al ₂ O	4.93	0.57	-0.00141	0.01032	0.94	1.11	0.00073	0.00370
Fe	14.62	0.24	-0.00633	0.00693	0.64	1.50	0.00089	0.00322
CaO	0.48	0.74	-0.000054	0.00134	3.65	0.79	0.00089	0.01090
MgO	0.46	1.36	0.000021	0.00240	1.99	0.93	0.00278	0.00486
K ₂ O	0.59	0.54	0.00042	0.00094	0.018	2.21	-0.0000046	0.00015
Na ₂ O	0.031	2.09	0.000012	0.00025	0.24	1.26	0.00018	0.00110
TiO ₂	0.15	2.87	0.00014	0.00162	0.050	2.62	-0.000060	0.00048
S	0.013	4.47	-0.000073	0.00018	0.25	2.35	0.00051	0.00206
P	0.29	1.75	0.00014	0.00188	0.18	2.52	0.00052	0.00142
组分	样品 MnBW - 1				样品 MnBW - 2			
	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	RSD(%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$	$\bar{x}(\times 10^{-6})$	RSD(%)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
Cu	166	1.09	-0.1180	0.6521	192	1.33	-0.2978	0.8054
Ni	1077	0.26	-0.3387	0.8540	31.9	2.33	0.0490	0.2670
Zn	519	0.59	-0.1845	1.1111	29.4	2.66	-0.0942	0.2419
Pb	46.5	2.11	0.0771	0.3448	17.2	3.50	0.1034	0.1283
Cd	14.1	1.00	-0.0113	0.0492	0.21	1.92	-0.00028	0.00144
Cr	226	1.32	0.4871	0.6965	61.9	1.26	-0.0974	0.2378
Hg	0.59	0.81	0.000655	0.00136	0.032	1.01	-0.000030	0.00011
Co	176	0.55	0.0354	0.3600	13.7	0.92	-0.0216	0.0271
As	130	0.88	-0.0390	0.4301	129	1.27	-0.0544	0.6170
Cl	36.5	2.00	-0.1084	0.1923	1230	1.12	-1.8913	3.9344
F	249	0.92	-0.3201	0.6451	403	1.34	-0.7024	1.6043

注: \bar{x} 为测定结果的平均值; s 为标准偏差; b_1 为回归系数。

3 定值分析及不确定度评定

3.1 定值方法

候选物均匀性经检验合格后,选择和邀请了地质、冶金、核工业和有色等不同行业 10 家有资质能

力的实验室参与协作定值,分别是:国家地质实验测试中心、核工业二三〇研究所、湖南省有色地质勘查研究院测试中心、承德华勘五一四地矿测试研究有限公司、国土资源部南昌矿产资源监督检测中心、中国冶金地

质总局山东局测试中心、国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心、国土资源部武汉矿产资源监督检测中心、河南省岩石矿物测试中心、湖南省地质测试研究院。

定值方法列于表4。对成矿主要成分 Mn, 物相成分 MnO_2 , 脉石主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、Fe、CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、S、P 的测定方法以容量法、重量法和比色法为主, 同时兼顾采用 ICP-OES、X 射线荧光光谱法(XRF)、高频燃烧-红外吸收光谱法等方法进行核验和比对; 微量元素 Cu、Co、Zn、Ni、Pb、Cd、Cr 的测定采用 ICP-MS、ICP-OES 和 XRF 法; 有害元素 Hg、As 的测定采用原子荧光光谱法, Cl 采用 XRF 和比色法, F 采用离子选择电极法。

3.2 数据统计处理

对 10 家协作定值单位提交的定值数据和国家一级标准物质(CRM)测定结果首先进行列表汇总, 再按照 DZ/T 0130.3—2006 审核定值数据的误差, 对有系统误差、精密度差和 CRM 选择有偏离的数据组, 提请相关实验室进行复查, 最终获得 458 组共 1832 个定值数据。所有定值结果数据按照 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和剔除可疑值。对每个协作定值单位提交的数据剔除离群值后的每组数据的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和结合技术判断剔除数据组。本次 2 个锰矿石成分分析标准物质定值数据处理共剔除离群数据 7 组共 28 个, 剔除率为 1.53%。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

除了 MnBW-2 中 MnO_2 的结果为非正态分布, 其他数据均为正态分布。

3.3 标准值的认定

根据 JJF 1006—94, 当定值参数含量平均值数据为正态分布或近似正态分布, 且满足分析方法和参与统计的平均值数据组数要求时, 测试参数的标准值以数据组的算术平均值确认; 不完全满足前述两个条件者, 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)。据此, 本次研制的 2 个锰矿石成分分析标准物质的平均值数据除 MnBW-2 中 MnO_2 的结果为非正态分布外, 其他均为正态分布, 数据组数均大于 8 组, 故本次定值成分含量数据的算术平均值除 MnBW-2 中 MnO_2 的作为参考值外, 其他成分均作为定值参数的标准值。

3.4 不确定度评定

标准物质定值不确定度的评定是一个影响因素多、估算困难和不断研究的领域^[25]。根据 JJF 1343—2012, 本批次锰矿石成分分析标准物质的不确定度(u_{CRM}), 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)、定值过程引入的不确定度(u_{char})构成, 计算式为:

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

最终以扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ ($k = 2$, 对应置信概率 95%) 方式给出量值不确定度值, 最终 U_{CRM} 值数字修约采用“只进不舍”规则。本批次锰矿石成分分析标准物质的不确定度统计计算结果见表 5。可知参与标准物质不确定度统计的 u_{bb} 、 u_s 和 u_{char} , 以及合成标准不确定度(u_{CRM}) 计算科学、准确。

表 4 锰矿石成分分析标准物质各组分定值方法

Table 4 Determination methods of components in certified reference materials for composition analysis of manganese ore

组分	数据组数	测试方法代码	组分	数据组数	测试方法代码
Mn	10	VOL(8), ICP-OES(2)	Cu	10	ICP-OES(4), ICP-MS(6)
MnO_2	9	VOL(9)	Ni	10	ICP-OES(5), ICP-MS(5)
SiO_2	10	GR(7), ICP-OES(1), XRF(2)	Zn	9	ICP-OES(3), ICP-MS(6)
Al_2O_3	10	VOL(2), COL(1), ICP-OES(5), XRF(2)	Pb	10	ICP-OES(1), ICP-MS(9)
Fe	10	VOL(2), ICP-OES(6), XRF(1), FSSA(1)	Cd	10	ICP-MS(10)
CaO	10	ICP-OES(8), FAAS(1), XRF(1)	Co	10	ICP-OES(4), ICP-MS(6)
MgO	10	ICP-OES(8), FAAS(1), XRF(1)	Cr	10	ICP-OES(7), ICP-MS(3)
K_2O	10	ICP-OES(8), FAAS(1), XRF(1)	Hg	10	AFS(9), FAAS(1)
Na_2O	10	ICP-OES(8), FAAS(2)	As	10	AFS(10)
TiO_2	10	ICP-OES(8), COL(1), XRF(1)	Cl	10	COL(1), XRF(9)
P	10	ICP-OES(7), COL(2), XRF(1)	F	10	ISE(10)
S	10	VOL(8), HCS(2)			

注: ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法; ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法; AFS—原子荧光光谱法; FAAS—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; HCS—高频燃烧-红外吸收光谱法; ISE—离子选择电极法。“测试方法代码”一列括号内数据表示方法参与统计的测定数据组数。

表 5 锰矿石成分分析标准物质的不确定度统计

Table 5 Uncertainty statistics of certified reference materials for composition analysis of manganese ore

组分	样品 MnBW - 1				样品 MnBW - 2			
	$u_{char} (\times 10^{-2})$	$u_{bb} (\times 10^{-2})$	$u_s (\times 10^{-2})$	$U_{CRM} (\times 10^{-2})$	$u_{char} (\times 10^{-2})$	$u_{bb} (\times 10^{-2})$	$u_s (\times 10^{-2})$	$U_{CRM} (\times 10^{-2})$
Mn	0.05951	0.07933	0.07569	0.25	0.1123	0.0383	0.0244	0.25
MnO ₂	0.09126	0.07459	0.07837	0.29	0.2750	0.0375	0.0769	--
SiO ₂	0.09798	0.05722	0.06175	0.26	0.0591	0.0141	0.0230	0.13
Al ₂ O	0.02076	0.00472	0.01658	0.06	0.0134	0.0091	0.0072	0.04
Fe	0.09012	0.03353	0.02663	0.20	0.0080	0.0035	0.0062	0.03
CaO	0.01076	0.00338	0.00385	0.03	0.0284	0.0092	0.0158	0.07
MgO	0.00444	0.00264	0.00257	0.02	0.0081	0.0116	0.0131	0.04
K ₂ O	0.00485	0.00160	0.00186	0.02	0.0011	0.00050	0.00043	0.003
Na ₂ O	0.00178	0.00044	0.00048	0.004	0.0086	0.0023	0.0022	0.02
TiO ₂	0.00278	0.00284	0.00326	0.02	0.00089	0.00059	0.00073	0.003
S	0.00013	0.00053	0.00032	0.002	0.0056	0.0032	0.0032	0.02
P	0.00506	0.00099	0.00231	0.02	0.0035	0.0033	0.0031	0.02

组分	样品 MnBW - 1				样品 MnBW - 2			
	$u_{char} (\times 10^{-6})$	$u_{bb} (\times 10^{-6})$	$u_s (\times 10^{-6})$	$U_{CRM} (\times 10^{-6})$	$u_{char} (\times 10^{-6})$	$u_{bb} (\times 10^{-6})$	$u_s (\times 10^{-6})$	$U_{CRM} (\times 10^{-6})$
Cu	2.7295	0.8974	1.3742	7	2.6358	0.9302	1.9429	7
Ni	12.9093	4.4777	2.9923	28	1.3540	0.3211	0.5394	3.0
Zn	7.1592	2.9051	2.8455	17	1.0832	0.2446	0.6047	2.6
Pb	0.7789	0.4222	0.5435	2.1	0.4340	0.2535	0.4664	1.4
Cd	0.4105	0.01207	0.0876	0.9	0.0031	0.0028	0.0031	0.02
Cr	2.9547	1.7101	1.9615	8	3.5384	0.3757	0.4822	7.2
Hg	0.0142	0.00511	0.00543	0.04	0.0018	0.00022	0.00042	0.004
Co	3.8196	1.7021	0.9015	9	0.2748	0.03173	0.1339	0.7
As	2.9718	0.6847	0.6864	7	1.9242	0.5267	0.6872	5
Cl	1.7164	0.3574	0.4233	3.7	25.8127	2.3417	8.6719	55
F	4.3435	1.0101	1.6828	10	4.2268	2.0363	3.7801	12

3.5 标准值和不确定度表达

本批次 2 个锰矿石成分分析标准物质的标准值和不确定度列于表 6。表达形式为:算术平均值 ± 扩展不确定度。

3.6 标准值的溯源性与可比性

为降低和减少测定误差,保证协作定值数据的科学和准确,本批次锰矿石标准物质协作定值采取下列量值溯源性与可比性措施:①协助定值单位具备协作定值的能力、经验和质量保证体系,且通过国家检验检测机构资质认定、中国合格评定国家认可。②使用的计量器具和仪器均经过检定、校准,确保量值溯源到国家标准。③有效期内的单元素、多元素有证标准溶液直接或稀释后使用,保障标准曲线可溯源到测量国际单位。④选择经典成熟和准确可靠的分析方法进行定值。⑤选择纯度满足检测要求的分析试剂和分析用水,且每次进行空白试验、空白校准。⑥开展定值方法和量值溯源研究,保障量值科

学和准确^[26-27]。⑦采用国家一级标准物质(CRM)进行定值质量监控、评价,部分监控结果见表 7。

表 6 锰矿石成分分析标准物质的标准值和不确定度

Table 6 Standard values and uncertainties of certified reference materials for composition analysis of manganese ore

组分	标准值和不确定度 ($\times 10^{-2}$)		组分	标准值和不确定度 ($\times 10^{-6}$)	
	MnBW - 1	MnBW - 2		MnBW - 1	MnBW - 2
Mn	21.63 ± 0.25	41.55 ± 0.25	Cu	168 ± 7	196 ± 7
MnO ₂	31.60 ± 0.29	(14.61)	Ni	1075 ± 28	30.9 ± 3.0
SiO ₂	28.92 ± 0.26	15.16 ± 0.13	Zn	516 ± 17	31.3 ± 2.6
Al ₂ O ₃	4.96 ± 0.06	0.96 ± 0.04	Pb	45.2 ± 2.1	16.8 ± 1.4
Fe	14.48 ± 0.20	0.62 ± 0.03	Cd	13.4 ± 0.9	0.21 ± 0.02
CaO	0.47 ± 0.03	3.61 ± 0.07	Cr	230 ± 8	61.7 ± 7.2
MgO	0.45 ± 0.02	1.98 ± 0.04	Hg	0.61 ± 0.04	0.035 ± 0.004
K ₂ O	0.60 ± 0.02	0.018 ± 0.003	Co	176 ± 9	13.7 ± 0.7
Na ₂ O	0.032 ± 0.004	0.23 ± 0.02	As	127 ± 7	130 ± 5
TiO ₂	0.15 ± 0.02	0.048 ± 0.003	Cl	38.0 ± 3.7	1214 ± 55
S	0.014 ± 0.002	0.24 ± 0.02	F	252 ± 10	408 ± 12
P	0.29 ± 0.02	0.18 ± 0.02			

表7 标准物质各组分的标准值与实测值对比

Table 7 Comparison of analytical results and certified results of components in certified reference materials

组分	标准物质 编号	标准值 ($\times 10^{-2}$)		实测值 ($\times 10^{-2}$)		组分	标准物质 编号	标准值 ($\times 10^{-6}$)		实测值 ($\times 10^{-6}$)	
Mn	GBW07261	45.39	45.50	45.18		Cu	GBW07262	140	142	143	
	GBW07264	25.00	25.09	24.97			GBW07263	360	355	361	
MnO ₂	GBW07263	48.01	47.78	47.85		Ni	GBW07262	190	189	184	
	GBW07264	36.93	37.03	36.86			GBW07263	990	1011	996	
SiO ₂	GBW07261	16.16	16.06	16.20		Zn	GBW07262	290	302	285	
	GBW07262	22.24	22.15	22.03			GBW07263	640	648	633	
Al ₂ O ₃	GBW07264	8.97	8.84	8.99		Pb	GBW07401	98	98.6	95.0	
	GBW07265	1.68	1.71	1.68			GBW07402	20	21.1	18.0	
Fe	GBW07263	11.24	11.25	11.40		Cd	GBW07401	4.3	4.4	4.2	
	GBW07265	1.40	1.32	1.41			GBW0702	0.071	0.076	0.072	
CaO	GBW07261	1.06	1.03	1.08		Cr	GBW07401	62	63.8	63.3	
	GBW07262	3.60	3.51	3.71			GBW07404	370	376	378	
MgO	GBW07261	0.64	0.64	0.65		Hg	GBW07404	0.59	0.59	0.59	
	GBW07262	1.44	1.47	1.45			GBW07456	0.116	0.116	0.121	
K ₂ O	GBW07261	1.00	0.98	1.01		Co	GBW07404	22	21.5	22.5	
	GBW07262	0.46	0.45	0.48			GBW07407	97	102	98	
Na ₂ O	GBW07261	0.044	0.044	0.045		As	GBW07311	188	190	188	
	GBW07262	0.048	0.049	0.050			GBW07312	115	112	112	
TiO ₂	GBW07261	0.063	0.060	0.067		Cl	GBW07401	70	72	68.3	
	GBW07262	0.10	0.106	0.11			GBW07452	6300	6239	6300	
S	GBW07265	0.21	0.21	0.22		F	GBW07403	246	237	249	
	GBW07266	0.27	0.20	0.27			GBW07407	321	332	316	
P	GBW07263	0.207	0.20	0.21							
	GBW07264	0.275	0.27	0.28							

4 结论

本批次锰矿石标准物质(编号:GBW07139、GBW07140)采用堆积型氧化锰和沉积型碳酸锰矿2种类型锰矿分别制备而成,经粒度、均匀性和稳定性检验均符合规范JJF 1006—94和DZ/T 0130—2006要求。选择中国10家具有资质、能力和定值经验的实验室协作定值,按照规范JJF 1343—2012进行数据统计,确定了2个锰矿石中成矿成分、脉石主要成分以及有害元素等23个成分的标准值、参考值和不确定度。2个锰矿石成分分析标准物质中锰、氯、镍具有较宽泛的含量范围和代表性。

本批次锰矿石成分分析标准物质实现了对锰矿中Mn、MnO₂、SiO₂、Al₂O₃、Fe、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TiO₂、S、P、Cu、Co、Zn、Ni、Pb、Cd、Hg、Cr、As、Cl、F共23种成分的定值。同时,采用均匀性检验、稳定性检验和定值过程所引入的不确定度计算合成标准不确定度,再按照扩展不确定度计算,提高了该批标准物质不确定度评价的科学性和准确性。该批标准物质不仅补充了中国已有锰矿石成分分析标准物质的数量,更为锰矿石中有害成分检验的量值溯源、

仪器校准、方法研究和质量控制提供参考和借鉴。同时,还可为锰矿的地质勘探评价、综合利用研究、进口贸易评估、环境监测评价和实验测试质量保证等提供技术支撑。

5 参考文献

- [1] Xiang J, Chen J P, Bagas L, et al. Southern China's manganese resource assessment: An overview of resource status, mineral system and prediction model [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 116: 1–13.
- [2] Peterson M J, Hapugoda S. Microhardness characterisation of manganese ore minerals—Implications for downstream processing [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 1–17.
- [3] Singh V, Biswas A, Sahu N. Development of a smelting reduction process for low-grade ferruginous manganese ores to produce valuable synthetic manganese ore and pig iron [J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020, 37 (5): 1681–1692.
- [4] 张旭,冯雅丽,张小伟.黄铁矿-微生物体系还原浸出低品位氧化锰矿工艺过程研究[J]. *矿冶工程*, 2018, 38(5): 100–102, 106.

- Zhang X, Feng Y L, Zhang X W. Reductive leaching process of low - grade manganese oxide ore by pyrite - microorganism system [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(5) : 100 - 102, 106.
- [5] 丛源,董庆吉,肖克炎,等. 中国锰矿资源特征及潜力预测[J]. *地学前缘*, 2018, 25(3) : 118 - 137.
- Cong Y, Dong Q J, Xiao K Y, et al. Characteristics and predicted potential of Mn resources in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(3) : 118 - 137.
- [6] 梅光贵,张文山,曾湘波,等. 中国锰业技术[M]. 长沙:中南大学出版社, 2011: 27 - 31.
- Mei G G, Zhang W S, Zeng X B, et al. Technology of China manganese industry [M]. Changsha: Central South University Publishing, 2011: 27 - 31.
- [7] 林顺达,李康强,李鑫培,等. 软锰矿还原技术研究现状[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(6) : 432 - 437.
- Lin S D, Li K Q, Li X P, et al. Research status on reduction technology of pyrolusite [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(6) : 432 - 437.
- [8] 肖红艳,徐晓晴,王斐,等. 新型捕收剂 RA - 92 在低品位碳酸锰矿选矿中的应用[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3) : 284 - 289.
- Xiao H Y, Xu X Q, Wang F, et al. Application of novel collector dosage RA - 92 in the flotation procedure of low - grade carbonate manganese ore [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3) : 284 - 289.
- [9] 曹默雷,陈建平. 由层序地层学角度分析大塘坡式锰矿沉积过程——以湘西北民乐锰矿为例[J]. *沉积学报*, doi:10. 14027/j. issn. 1000 - 0550. 2021. 020.
- Cao M L, Chen J P. The analysis of the sedimentary process for Datangpo - type manganese ores from the point of sequence stratigraphy: A case of the minle manganese deposits in northwestern Hunan [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, doi: 10. 14027/j. issn. 1000 - 0550. 2021. 020.
- [10] 高永宝,滕家欣,李文渊,等. 新疆西昆仑奥尔托喀纳什锰矿地质、地球化学及成因[J]. *岩石学报*, 2018, 34(8) : 2341 - 2358.
- Gao Y B, Teng J X, Li W Y, et al. Geology, geochemistry and ore genesis of the Aoertuokanashi manganese deposit, western Kunlun, Xinjiang, northwest China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(8) : 2341 - 2358.
- [11] 袁爱群,郭雨桐,李维健,等. 杂质离子对锰电解电流效率的影响[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(4) : 325 - 328.
- Yuan A Q, Guo Y T, Li W J, et al. Effect of impurity ions on current efficiency during manganese electrolysis [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(4) : 325 - 328.
- [12] 贾宝亮,孙亚峰,王小钊,等. 陕西镇安某高磷混合型铁锰矿选矿实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1) : 83 - 87.
- Jia B L, Sun Y F, Wang X Z, et al. Experimental study on beneficiation of a high phosphorus mixed ferromanganese ore in Zhenan, Shaanxi Province [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1) : 83 - 87.
- [13] 王杨,伍成波,岳林,等. 高磷菱锰矿焙烧 - 氨浸实验研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(5) : 100 - 103.
- Wang Y, Wu C B, Yue L, et al. Experimental research on roasting and ammonia leaching of high phosphorus rhodochrosite [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(5) : 100 - 103.
- [14] 吕东亚,马保中,陈永强,等. 盐酸法富集低品位锰矿及酸介质高值再生工艺[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(5) : 578 - 585.
- Lyu D Y, Ma B Z, Chen Y Q, et al. Beneficiation of low - grade manganese ore by hydrochloric acid leaching and high value regeneration of acid medium [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(5) : 578 - 585.
- [15] 张帆,王芳,解雪,等. 锰矿中氯离子的去除工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(9) : 17 - 20.
- Zhang F, Wang F, Xie X, et al. Study on dechlorination of manganese ore [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(9) : 17 - 20.
- [16] 张钰钰,朱鹏,苏仕军,等. 用锰冶金铁铝废渣从模拟废水中吸附铅离子试验研究[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(1) : 46 - 51.
- Zhang Y Y, Zhu P, Su S J, et al. Adsorption of Pb²⁺ using iron - aluminum slag adsorbent from simulated wastewater [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(1) : 46 - 51.
- [17] 任军,刘方,朱健,等. 锰矿废渣区苔藓物种多样性及其重金属污染监测[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(6) : 2398 - 2407.
- Ren J, Liu F, Zhu J, et al. Diversity of the bryophytes and heavy metal pollution monitoring in manganese ore waste area [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(6) : 2398 - 2407.
- [18] 李坦平,吴宜,曾利群,等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5) : 682 - 689.
- Li T P, Wu Y, Zeng L Q, et al. Determination of heavy metal elements in leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue by inductively coupled plasma - tandem mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5) : 682 - 689.
- [19] 姚露,杨林,邹敏杰,等. 氧化锰矿浆脱除电解锰渣煅

- 烧烟气二氧化硫工艺研究[J]. 工程科学与技术, 2020,52(5):250-256.
- Yao L, Yang L, Zou M J, et al. Study on flue gas desulfurization with oxide manganese slurry for electrolytic manganese calcining [J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2020,52(5):250-256.
- [20] 李松, 邓赛文, 王毅民, 等. X 射线荧光光谱在锰矿石分析中的应用文献评介[J]. 冶金分析, 2021,41(3):18-26.
- Li S, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of manganese ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021,41(3):18-26.
- [21] 孙倩芸, 李锋丽, 杨焕蝶, 等. 锰纯度定值及其单元素溶液标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2019,28(5):1-5.
- Sun Q Y, Li F L, Yang H D, et al. Certification of the purity of Mn and preparation of Mn solution reference material[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019,28(5):1-5.
- [22] 吴磊, 刘义博, 王家松, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2018,37(6):637-643.
- Wu L, Liu Y B, Wang J S, et al. Sample treatment methods for determination of rare earth elements in manganese ore by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018,37(6):637-643.
- [23] 秦毅, 田宗平, 方俊杰, 等. 氧化锰矿石还原焙烧过程中铁还原率评价方法研究[J]. 湿法冶金, 2017,36(5):427-429.
- Qin Y, Tian Z P, Fang J J, et al. Evaluation of iron reduction rate during reduction roasting of manganese oxide ore[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017,36(5):427-429.
- [24] 王毅民, 张学华, 邓赛文, 等. X 射线荧光光谱在海洋地质及矿产资源调查分析中的应用评介[J]. 冶金分析, 2020,40(10):63-75.
- Wang Y M, Zhang X H, Deng S W, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in marine geology and mineral resources survey [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020,40(10):63-75.
- [25] 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 M Y, Chen Y B, Liu J, et al. Preparation of high-phosphorus iron ore reference materials for chemical composition analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019,38(2):212-221.
- [26] 彭君, 易晓明, 王干珍, 等. 锰矿中氯的 XRF 测定方法确认与运用[J]. 中国锰业, 2020,38(4):58-62.
- Peng J, Yi X M, Wang G Z, et al. Confirmation and application of determination of chlorine in manganese ore by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *China's Manganese Industry*, 2020,38(4):58-62.
- [27] 李津, 唐索寒, 马健雄, 等. 磁铁矿铁同位素标准物质的研制[J]. 岩石矿物学杂志, 2021,40(3):535-541.
- Li J, Tang S H, Ma J X, et al. The preparation of reference material for Fe isotope measurement of magnetite samples [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2021,40(3):535-541.

Preparation of Standard Material for Composition Analysis of Manganese Ore

WANG Ganzhen¹, PENG Jun^{1*}, LI Li², QIN Yi¹, CAO Jian¹, TIAN Zongping¹

(1. Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, China;

2. Testing Centre of No. 5 Team, Hunan Bureau of Nonferrous Geological Exploration, Jishou 416007, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The manganese ores of accumulation – type manganese oxide and sedimentary manganese carbonate ore deposit were used as candidates, ensuring the representability that there were 9 kinds of manganese minerals and 8 kinds of associated minerals in the standard materials.
- (2) The content of 23 components such as mineralization elements, gangue main components and harmful elements in manganese ore was determined, and the values of Cl, F, As, Pb, Cd, Cr, Co, and Hg in manganese ore were determined for the first time.
- (3) The reference materials of manganese ore can provide technical support for geological exploration evaluation, comprehensive utilization research, import trade evaluation, environmental monitoring and evaluation, and quality assurance of experimental testing of manganese ore.

ABSTRACT

BACKGROUND: The toxic and hazardous elements in manganese ore not only affect manganese purification, production environment and product quality, but have also always been a technical problem in the manganese industry and particularly in experimental testing. At present, there are a total of 10 existing manganese ore composition analysis standard materials in the world, all of which lack the certified values of harmful components such as Cl, F, Co, Cr, Hg and As. Therefore, they do not meet the needs of manganese purification research, environmental monitoring, manganese ore import and detection method research.

OBJECTIVES: To prepare manganese ore composition analysis standard materials with quantitative values for Cl, F, As, Pb, Cd, Cr and Hg.

METHODS: Two certified chemical composition reference materials of manganese ore (GBW07139, GBW07140) were prepared by collecting samples from 3 large – scale manganese mining areas in Hunan Province and Xinjiang Autonomous Region. According to the type of deposit, all the samples passed the 97 μ m standard sieve and the initial uniformity inspection, and were packed into the smallest packaging unit individually or in combination.

RESULTS: For the uniformity test of randomly selected 2 \times 30 bottles, the measured values of F were all less than $F_{0.05}(29, 60) = 1.59$, and the relative standard deviation was between 0.45% and 6.44%, indicating good uniformity of the samples. The long – term stability/short – term stability test was carried out within one year, and the linear model/average consistency data showed no significant difference, indicating good stability of samples. Ten laboratories participated in the collaborative certified value research, which included 23 components such as Mn, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, S, P, Cu, Co, Zn, Ni, Pb, Cd, Hg, Cr, As, Cl and F. In the two manganese ore composition analysis standard materials, the mass fractions of Mn were 21.63% and 41.55%, Cl were 38×10^{-6} and 1214×10^{-6} , Ni were 1075×10^{-6} and 30.9×10^{-6} , respectively.

CONCLUSIONS: This batch of manganese ore composition analysis standard materials contain certified values of Cl, F, Pb, Cd, Cr, Co, Hg and As, and is suitable for quality control of manganese – related analysis and testing.

KEY WORDS: manganese ore; component analysis; reference material; certified value; chlorine