杨理勤, 陈占生, 谢璐,等. 卡林型金矿金砷成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2018,37(2):209 - 216.
YANG Li-qin, CHEN Zhan-sheng, XIE Lu, et al. Preparation of Gold and Arsenic Certified Reference Materials for Chemical Composition Analysis in Carlin-type Gold Deposits[J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(2):209 - 216.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 - 2131/td.201711210183】

# 卡林型金矿金砷成分分析标准物质研制

杨理勤, 陈占生, 谢璐, 李玄辉, 冯亮, 艾晓军, 汤宇磊
(武警黄金地质研究所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 卡林型金矿因其含砷影响金的分析和选冶回收率而备受关注,需要研制相应的标准物质支撑应用研究。本文依托近年来探明的超大型卡林型金矿——阳山金矿采集候选物,按照国家一级标准物质技术规范研制了 4 种卡林型金矿标准物质 GBW07854 ~ GBW07857。共有 20 家实验室联合定值,金主要分析方法为原子吸收光谱法和火试金法,湿法分析采用梯度焙烧 - 活性炭吸附金而分离砷等干扰组分;砷分析主要采用电感耦合等离子体发射光谱法和分光光度法。引用金量分析相对偏差允许限界定组内离群值,弥补了 Dixon 法和 Grubbs 法剔除离群值不够完全的缺陷。均匀性检验指标 $F < F_{0.05}(29,30) = 1.84$,表明组内和组间均无明显差异;在 22 个月内进行了 5 次检验,稳定性良好。4 种标准物质金和砷的定值结果准确度均优于同量级的国家一级金矿石标准物质和国外含砷多金属矿石标准物质。该系列标准物质可用作卡林型金矿金和砷分析与研究等工作的量值标准。

**关键词:** 卡林型金矿; 砷; 成分分析; 标准物质; 标准值

**要点:**

(1) 卡林型金矿在国内外是重要的金矿类型,分布较广且金资源量较大,矿石中金砷共存并且砷影响金的分析准确度和选冶回收率。

(2) 金的定值方法主要采用梯度焙烧 - 活性炭吸附 - 原子吸收分光光度法,砷定值方法主要采用王水溶样 - 电感耦合等离子体发射光谱法。

(3) 定值数据处理中应用了 DZ/T0130—2006 中 $Y_G$ 和 $Y_C$ 为判据剔除 Au 和 As 组内数据中的离群值,后续用 Grubbs 法和 Dixon 法检验并剔除组间数据中的离群值。

(4) 参加金定值的协作单位中包括 1 个国际检测机构。

**中图分类号:** TQ421.31; O657.31 **文献标识码:** A

金在地壳中的平均含量只有亿分之几,金矿石中金含量一般也只有百万分之几,样品中金的分析方法必须有分离富集金的步骤,导致操作流程较长,而且不同类型的金矿有不同元素组合,需要有相应的样品预处理技术分离干扰组分,为了保证分析质量,需要合理研制和使用金矿石标准物质进行全程质量监控[1-2]。20 世纪 80 年代以来,我国开始研制和推广使用金矿石标准物质,已经建立了含量范围广泛($0.30 \times 10^{-6} \sim 92 \times 10^{-6}$)的标准物质,一定程度上为分析过程中金的量值准确传递和质量控制提供了有效保证。然而,现有的金矿石标准物质相比于其应用需求,主要存在两方面差距:一是定值参数千篇一律,只有金或金和银,候选物选取注重金含量互补性而忽视典型金矿类型的代表性。截至 2012 年,常用的 20 余种国家一级金矿石标准物质组成了一个较为完备的常量金含量系列,但是涉及的金矿类型仅包括石英脉型、蚀变岩型、金属硫化物型等易识辨矿和易选冶矿,缺少重要的隐伏型难处

**收稿日期:** 2017 - 11 - 21; **修回日期:** 2018 - 02 - 01; **接受日期:** 2018 - 03 - 21
**基金项目:** 国家黄金专项业务费资助项目(HKY2012 - 05)
**作者简介:** 杨理勤,高级工程师,主要从事金及多金属分析技术和质量控制研究。E-mail: ylqgold@163.com。

理金矿(如卡林型金矿)标准物质,在实际应用中,这类样品的分析质量难以保证。二是应用频率高和应用效果良好的较低金含量的金矿石标准物质含量系列存在缺陷:GBW07230、GBW07203、GBW07204 标准物质金含量分别为 $0.421\times10^{-6}$、$3.59\times10^{-6}$、$7.16\times10^{-6}$,这几种标准物质现已用尽或存量很少且未见复制品;目前应用的标准物质 GBW07807、GBW07804、GBW07808、GBW07300、GBW07809 金含量分别为 $1.10\times10^{-6}$、$2.5\times10^{-6}$、$3.2\times10^{-6}$、$5.72\times10^{-6}$、$10.6\times10^{-6}$,包括 1 种正在研制的金含量为 $0.30\times10^{-6}$(GAu-15a)组成的较低含量常量金标准物质含量系列,也存在缺陷,如缺少金含量($\times10^{-6}$)在 0.5~1、4~5、6~8 区间的国家一级金成分标准物质。

国外金矿石标准物质对于金矿伴生元素定值已有研究,但是对于典型金矿类型标准物质的研制也不够重视。被录入 COMAR 数据库的国外金矿石标准物质有十几种,主要有加拿大研制的 MA-1b、MA-3a、DS-1、CH-4,测试指标包括金、银、砷及其他多元素;美国 NIST 的 SRM-886、SRM-634 和蒙古国的 CGL-114~CGL-116 等测试元素只有金或金和银,上述标准物质的基体均以石英为主,系石英脉型金矿标准物质。北京矿冶研究总院测试研究所使用了澳大利亚研制(1998)的 2 个多金属标准物质 GBM398-8 和 GBM997-6,定值参数包括 Ag、Cu、Pb、Zn、As、Co、Ni,没有金的量值。

综上所述,国内外金矿石标准物质体系中缺少卡林型金矿含砷金矿石标准物质。卡林型(微细浸染型)金矿是国内外重要的金矿类型,其主要特征是品位低、规模大,矿体与围岩界限不明显,矿石中的金以显微-次显微级存在,富含 As、Sb、Hg 等伴生元素,主要分布于美国的内华达州和中国的滇黔桂以及川陕甘交界区[3],美国探明的此类金资源量超过 2000 吨,中国超过 1000 吨。阳山金矿是武警黄金部队近年来在甘川交界的甘肃文县发现的超大型卡林型金矿,探明的金资源量超过 300 吨[4]。砷是卡林-类卡林型金矿中与金伴生的一个最典型的元素,矿石中的高含量砷不仅干扰金的分析测定,而且对金的选冶和综合利用增加了技术和工艺难度[5-6]。研制金矿石金砷成分分析标准物质,对于卡林型金矿勘查开发研究中金和砷量值溯源与传递、分析质量监控、保障分析数据准确性可比性等方面具有不可替代的作用。依托阳山金矿取样,研制金矿石金砷成分分析标准物质既具有可行性又具有代表性。

本文根据地质标准物质研制和使用的现状[7-8],结合我国卡林型金矿分布特点和矿床特征,针对金矿石一级标准物质现有含量系列的缺陷,设计本系列标准物质候选物,邀请多家具备我国计量认证资质的实验室(包括 Intertek 一个实验室),采用经典分析方法和现代分析技术相结合,按照一级标准物质研制标准和规范要求,研制了 4 种金矿石金砷成分分析标准物质(批准编号为 GBW07854、GBW07855、GBW07856、GBW07857),经国家标准物质信息服务平台和 COMAR 信息库查询,属于创新成果[9]。

## 1　候选物的制备和分析

### 1.1　候选物的采集

根据我国卡林-类卡林型金矿的分布,考虑标准物质的代表性,本项目选择在甘肃省文县阳山金矿的安坝矿段采集基岩为千枚岩的金矿石原矿 2 个(编号分别为 YS-1 和 YS-3)、基岩为花岗岩的金矿石原矿 1 个(编号为 YS-4),在阳山金矿泥山矿段采集基岩为花岗岩的金矿石原矿 1 个(编号为 YS-2)。每个候选物的采集量均大于 1000 kg。

### 1.2　候选物的加工制备

王毅民等[10]研究认为高铝瓷球磨技术、雷蒙磨矿技术和气流粉碎技术在地质标准物质制备中均可应用,超细标准物质的制备需要用气流粉碎技术。本文根据本项目采集的候选物金矿石类型和物性特点,参照已经成功应用于金矿石标准物质研制中的加工技术[11-12],采用高铝瓷粉碎技术。制备流程如下。

将采集的金矿石候选物放在干净的塑料布上,自然风干,去除植物根茎等杂物。用颚式破碎机初级破碎(粒径 $\phi<2$ mm)后,于烘箱中 110℃烘干、灭活。候选物放入高铝瓷球磨机内,在给球磨机加料过程中取样 0.5 kg 用于重砂分析;在球磨机中加入球石研磨候选物,直至候选物经激光粒度仪在线检测粒径小于 0.074 mm。在出料口下料过程中,随机采集 30 份子样,每份约 200 g,用于均匀性检验和初值分析。制备的全部候选物先装入 50 L 干净塑料桶中,待均匀性初级检验合格后,用聚乙烯塑料瓶包装,1000 g/瓶,密封保存,存放于避光常温干燥处。

### 1.3　候选物的分析

金矿石中的金砷成分分析方法借鉴国家标准 GB/T20899.1—2007《金矿石化学分析方法》、MGI

－Au－01～MGI－Au－04 金银地质标准参考样品的研制有关测试方法、DZ/T20－02—2011《岩石矿物分析》(第四版),样品初测和均匀性检验采用如下方法。

(1)金的分析。选择“梯度焙烧－王水分解－活性炭富集－原子吸收光谱法测定矿石中的金”[13]。主要操作步骤如下:①样品预处理。称取 10.00±0.01 g 试样置于瓷舟中,入马弗炉由低温升至 400℃保温 0.5 h,继续升温至 650℃保温 1 h,取出冷却,将样品转移到 400 mL 烧杯中,加入 50% 的王水 100 mL,盖上表面皿于电热板上微沸溶解 40～60 min,取下,加 10 g/L 动物胶 10 mL,用水稀释至 200 mL 左右待抽滤。②安装抽滤吸附装置。将带有活动滤板的玻璃吸附柱装于塑料吸附筒上,往吸附柱中加滤纸浆抽干约 1～2 mm,然后再加活性炭纸浆、抽干,使其厚度约为 10 mm。将活性炭纸浆层用带有玻璃棒的胶塞压平,与柱壁贴紧,用水冲下壁柱上的活性炭,再将布氏漏斗装在吸附柱上,在漏斗内铺上大小适宜的定性滤纸两张,用水湿润贴紧,再加入少量纸浆,抽干。③混合液中金的分离富集。分解后的溶液和残渣通过活性炭抽滤吸附装置,滤液中的金被吸附在活性炭纸浆层中而残渣被留在布氏漏斗中。④原子吸收光谱法测定金。分离富集所得的活性炭纸浆层经过灰化－溶解金,于 10 mL 比色管中制备成介质为 20% 王水的试液上机测定(火焰法)。测定时标准曲线配制方法:分取金标准溶液(100 μg/mL)0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,用 20% 王水稀释至刻度,摇匀,贴上标签。样品中金含量计算公式为:

$$w(\mathrm{Au})/10^{-6}=\frac{\rho\times V}{m_{\mathrm{S}}}$$

式中:$\rho$—金试液浓度(μg/mL);$V$—金试液体积(mL);$m_{\mathrm{S}}$—称样量(g)。

样品分析全过程选用 GBW07807、GBW07808、GBW07809、GBW07300 国家一级金矿石标准物质监控质量。

(2)砷的分析。借鉴王水溶样－电感耦合等离子体发射光谱法测定砷[14]技术参数,采用操作步骤如下:准确称取 0.1000±0.0001 g 样品于 25 mL 比色管中,加入 50% 的王水 10 mL,放入水浴锅中(预先加热至沸)1 h ,期间摇动一次,取下放置冷却到室温,补加 50% 的王水 10 mL,转移至 100 mL 容量瓶中,定容、摇匀,待测。制备成介质为 10% 的王水试液上机测定。测定时标准曲线配制方法:分取砷标准溶液(200 μg/mL) 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00于一组 100 mL 容量瓶中,用 10% 王水稀释至刻度,摇匀,贴上标签。样品中砷含量计算公式为:

$$w(\mathrm{As})/10^{-2}=\frac{\rho\times V}{m_{\mathrm{S}}}\times 10^{-4}$$

式中:$\rho$—砷试液浓度(μg/mL);$V$—砷试液体积(mL);$m_{\mathrm{S}}$—称样量(g)。

样品分析全过程选用 GBW07162、GBW07163、GBW07167、GBW07170、GBW07370 国家一级多金属及精矿标准物质中砷含量监控质量。

## 2　候选物均匀性和稳定性检验

### 2.1　均匀性检验

根据 JJF1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》均匀性检验抽样方法和评估方法,本次均匀性检验对每个候选物从最小包装单元中随机抽取 30 份子样,从每个子样中称取双份进行均匀性检验。检验指标为 Au 和 As,检验分析方法如 1.3 节所述。结果判断方法如下。

对所得的测试结果进行方差分析检验(单因素 $F$ 检验法),判断依据为:计算所得的瓶间与瓶内方差检验的 $F$ 值小于临界值 $F_{\alpha(\nu_1,\nu_2)}$ 时,说明组间和组内分析结果无明显差异,认为均匀性良好。

分析结果的相对标准偏差(RSD)不大于 5% 时,说明分析结果的精密度较高,经验判断均匀性良好。

均匀性检验结果见表 1、表 2 所示,其中 $Q_1$、$Q_2$ 为组间差方和组内差方和,$\nu_1$、$\nu_2$ 为组间自由度和组内自由度。

从表 1 和表 2 可见:4 种标准物质均匀性检验得到的 $F$ 值都小于相应的自由度的表值 $F_{0.05(29,30)}$;4 种标准物质中的金和砷测定结果的 RSD 均小于 5%(经验参数),技术参数和经验参数均符合均匀性检验要求,因此综合判断样品的均匀性合乎要求。

标准物质的最小取样量一般是指该标准物质均匀性检验时所使用的取样量。本次均匀性检验中,金取样量为 10 g,砷取样量为 0.1 g,所以金元素最小取样量为 10 g,砷元素最小取样量为 0.1 g。根据 JJF1343—2012,最小取样量下,瓶间均匀性不确定度($u_{\mathrm{bb}}$)可以用均匀性方差分析结果($s_{\mathrm{bb}}$)评估:

$$s_{\mathrm{bb}}^2=\frac{1}{n}(s_1^2-s_2^2)$$

式中:$n$ 为每个单元重复测量次数,本次为 2;$s_1^2$、$s_2^2$ 分别为组间方差、组内方差。

**表 1　标准物质均匀性 $F$ 检验结果**

Table 1　Analytical results of the homogeneity $F$ tests of reference materials

| 分析项目 | YS-1 | | YS-2 | | YS-3 | | YS-4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | As | Au | As | Au | As | Au | As |
| $Q_1$ | 0.0104 | 0.0003 | 0.0374 | 0.000021 | 0.272 | 0.00136 | 0.717 | 0.00134 |
| $Q_2$ | 0.0070 | 0.0002 | 0.0350 | 0.000016 | 0.209 | 0.00128 | 0.588 | 0.00131 |
| $\nu_1$ | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| $\nu_2$ | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| $F$ | 1.54 | 1.55 | 1.11 | 1.36 | 1.35 | 1.10 | 1.26 | 1.06 |
| $F_{0.05(29,30)}$ | 1.84 | | | | | | | |

注:含量以质量分数表示,Au 单位为 $10^{-6}$,As 单位为 $10^{-2}$。

**表 2　标准物质均匀性 RSD 检验结果**

Table 2　Analytical results of the homogeneity RSD tests of reference materials

| 分析项目 | YS-1 | | YS-2 | | YS-3 | | YS-4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | As | Au | As | Au | As | Au | As |
| 平均值 | 0.71 | 0.238 | 0.75 | 0.041 | 4.32 | 0.436 | 6.22 | 0.911 |
| RSD(%) | 2.7 | 1.3 | 4.8 | 2.0 | 2.3 | 1.6 | 2.6 | 0.8 |
| $s_{bb}$ | 0.004 | 0.0002 | 0.011 | 0.00001 | 0.011 | 0.0003 | 0.050 | 0.0002 |

注:含量以质量分数表示,Au 单位为 $10^{-6}$,As 单位为 $10^{-2}$。

### 2.2　稳定性检验

根据 JJF1343—2012 有关规定:稳定性检验分为短期稳定性检验(1~2 个月,3~5 个时间点)和长期稳定性检验(6~24 个月,5~6 个时间点),经常用短期稳定性考察不同运输条件下标准物质稳定性,一般情况下用长期稳定性检验结果评估标准物质稳定性(有效期包括了短期稳定性和长期稳定性)。4 个金矿石标准物质候选物在完成分装后,室温下避光保存。在 2012 年 10 月~2014 年 8 月进行了 5 次稳定性检验,每次进行 4 份重复测定。检验指标为 Au 和 As,分析方法同均匀性检验。

采用 JJF1343—2012 推荐的线性检验方法进行统计检验,检验结果列于表 3。由稳定性检验结果可知,在 95% 置信度下,4 种标准物质中 Au 和 As 含量回归直线的斜率均不显著,即 $|\beta_1| < t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$,因此判断标准物质的特性量值具有良好的稳定性。由稳定性引起的不确定度按下列公式进行计算:

$$u_s = s(\beta_1) \cdot t$$

式中:$u_s$—由稳定性引起的不确定度;$s(\beta_1)$—$\beta_1$ 的标准偏差;$t$—给定的保存期限。

本系列标准物质载金矿物主要为毒砂和黄铁矿,均是硫化物,它们在常温条件下运输和储存均是稳定存在的,不会因此影响标准物质的稳定性。

## 3　候选物定值

### 3.1　定值指标和分析方法

本次标准物质定值采用多家实验室多种实验分析方法方式开展,由 20 家通过国家级资质认定(计量认证)或专业从事以金为主地质分析的省级资质认定(计量认证)实验室参加,定值指标包括金

**表 3　标准物质稳定性检验结果**

Table 3　Analytical results of the stability RSD tests of reference materials

| 分析项目 | YS-1 | | YS-2 | | YS-3 | | YS-4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | As | Au | As | Au | As | Au | As |
| 平均值 | 0.71 | 0.245 | 0.77 | 0.042 | 4.34 | 0.430 | 6.28 | 0.915 |
| $\beta_1$ | 0.000347 | 0.000095 | 0.000029 | -0.000087 | 0.00225 | 0.000103 | -0.00185 | -0.000325 |
| $\beta_0$ | 0.707 | 0.244 | 0.770 | 0.042 | 4.317 | 0.429 | 6.298 | 0.917 |
| $s(\beta_1)$ | 0.000509 | 0.000078 | 0.000410 | 0.000029 | 0.00223 | 0.000158 | 0.00320 | 0.000572 |
| $t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$ | 0.00162 | 0.00025 | 0.00130 | 0.00009 | 0.00708 | 0.00050 | 0.0102 | 0.00182 |

注:含量以质量分数表示,Au 单位为 $10^{-6}$,As 单位为 $10^{-2}$。

(Au)和砷(As),其中提供金数据的实验室 15 家、砷数据实验室 10 家。

定值方法的选用原则是以经典化学分析方法和现代仪器分析技术相结合,采用准确、可靠的分析方法。通过了解近年来金分析技术进展和实验研究成果[15-17],遴选金的定值方法以下列标准方法为基础:GB/T20899.1—2007《火试金 - 重量法》,YS/T 53.1—2010《火试金富集 - 火焰原子吸收光谱法》,DZG93 - 09《活性炭富集 - 原子吸收光谱法测定金》,GB/T6041—2002《活性炭富集 - ICP 质谱法测定金》。在此基础上,吸收了行业标准 DZG20.02—1991 中 2011 版更新内容:火试金富集 - ICP 质谱法测定金[18],建立了以"梯度焙烧 - 王水溶样 - 活性炭吸附 - 原子吸收光谱法"和"火试金法 - 重量法/质谱法"为主的金的定值测试方法,消除了砷、硫等干扰元素的影响。样品分析全过程采用国家一级金矿石标准物质 GBW07807、GBW07808、GBW07809、GBW07300 进行监控质量。

砷定值测试方法选择时参考了现行的标准方法,如 GB/T15927—2010《砷矿石中砷量的测定(滴定法)》、DZG93 - 01《苯萃取分离 - 砷钼蓝光度法测定砷量》。同时借鉴近期原子荧光光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定砷的实验成果[19-20],根据上述方法测定范围及准确度、操作方法简便性等技术参数差异,选择"王水溶样 - 电感耦合等离子体发射光谱法测砷"为主,"酸溶样 - 苯萃取分离 - 砷钼蓝光度法测定砷量"为辅的砷的定值测试方法。样品分析全过程选用 GBW07162、GBW07163、GBW07167、GBW07170、GBW07370 国家一级多金属及精矿标准物质中砷含量监控质量。

### 3.2　数据处理和认定值的确定

将所有的定值原始数据进行汇总后,先进行技术审核,对有明显系统偏倚或精确度差的数据请实验室进行复查或予以剔除。采用统计方法(DZ/T0130.3—2006中岩石矿物化学成分重复分析相对偏差允许限 $Y_C$ 及金样品化学成分重复分析相对偏差允许限 $Y_C$)判断各实验室提供的数据组内是否存在超差数据,将超差数据判定为离群值,如参加定值的实验室的组内数据精度符合要求,以组均值为基础整理各协作实验室报出的数据,采用 Dixon 和 Grubbs 方法检验组平均值数据中的离群值,离群值的剔除准则是两种方法均判为离群值时剔除。其后对组数据进行等精度检验和正态分布检验,之后将统计处理后的数据计算其算术平均值、标准偏差、测量组数和不确定度。经检验,4 种金砷成分金矿石标准物质以平均值统计的有效数据组数金 59 个、砷 40 个,经 Grubbs 和 Dixon 检验剔除离群的金数据 6 个、砷数据 3 个。

采用夏皮罗 - 威尔克法(Shapiro - Wilk)检验数据分布的正态性,4 种标准物质金数据组数 12 ~ 15、砷数据组数 8 ~ 10,通过检验全部符合正态分布。定值数据经过两种(砷)或两种以上(金)不同方法的相互验证,测量结果一致性良好,在此情况下以算术平均值作为认定值。

标准物质引入的不确定度计算公式为:

$$u_c = s/\sqrt{n}$$

式中:$u_c$—由定值引入的不确定度;$s$—标准偏差;$n$—有效数据组数。

### 3.3　不确定度的评定

标准物质的扩展不确定度 $U$ 以平均值的测量不确定度 $u_c$、不均匀性引起的不确定度 $u_{bb}$、不稳定性引起的不确定度 $u_s$ 对特征值总不确定度的贡献来计算,可表示为:

$$U = k\sqrt{u_c^2 + u_{bb}^2 + u_s^2}$$

当对应的置信水平为 95% 时,包含因子 $k = 2$。不确定度的修约是只进不舍。

4 种金矿石金砷成分标准物质的认定值及扩展不确定度列于表 4。表 4 中金的准确度分别优于我国研制的同量级金矿石标准物质 GBW07807(1.10 ±0.03)、GBW07808(3.2 ±0.1)、GBW07300(5.72 ±0.22),砷的不确定度优于澳大利亚研制的 2 个多金属标准物质指标 GBM98 - 8(As:0.0525% ±0.003%)、GBM997 - 6(As:0.503% ±0.047%)。

**表 4　标准物质认定值及扩展不确定度**

Table 4　Certified values and expanded uncertainties of the reference materials

| 标准编号 | GBW07854 (YS-1) | | GBW07855 (YS-2) | | GBW07856 (YS-3) | | GBW07857 (YS-4) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 定值指标 | Au | As | Au | As | Au | As | Au | As |
| 认定值 | 0.71 | 0.245 | 0.76 | 0.042 | 4.34 | 0.432 | 6.30 | 0.906 |
| $U$ | 0.03 | 0.006 | 0.03 | 0.001 | 0.10 | 0.008 | 0.18 | 0.019 |
| $n$ | 15 | 9 | 12 | 10 | 13 | 10 | 13 | 8 |

注:Au 数据单位为 $10^{-6}$,As 数据单位为 $10^{-2}$。

### 3.4　溯源性的建立

根据 JJF1343—2012 有关规定:标准物质特定值的测定可通过一条具有规定不确定度的不间断的

比较链溯源至其他国标或我国公认的测量标准,包括标准物质。如使用已知标准物质对测量仪器进行校准的基础上对特性值进行测量,从而建立起该特性值对已知标准物质的溯源性。

本次定值中,为保证标准物质的溯源性,制作标准曲线的标准溶液均由有证标准物质经过逐级稀释得到;使用的仪器设备及其他计量器具均按国家计量部门有关规定进行检定或校准,量值准确、可靠,可溯源到国家标准;定值由多家通过资质认定(计量认证)的单位联合进行,定值方法具有规定了不确定度的不间断比较链,定值分析全程用现行国家一级标准物质监控,以保证分析结果准确、可靠。图 1表示了部分测量比较链,以此建立起测量过程对已知标准物质的溯源性。

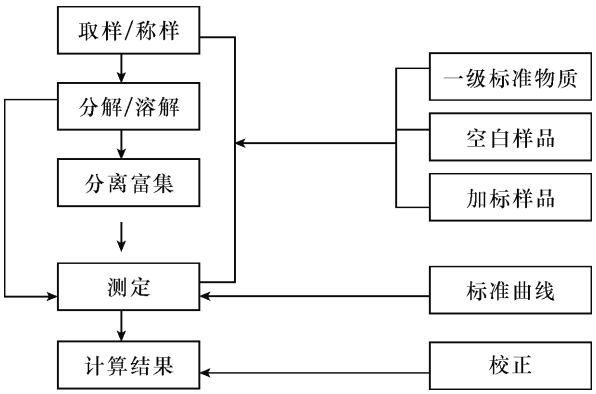


**图 1　部分测量比较链**

Fig. 1　Partial measurement comparison chain

## 4　结论

本系列标准物质研制中取得以下实验研究成果:①候选物采集中采用了大样、小试样品一并采集,有利于通过小样分析测试来合理确定大样中金的含量系列,大样加工应用了无污染球磨设备。②金的均匀性检验和主要定值测试方法采用“梯度焙烧 - 王水溶样 - 活性炭富集 - 原子吸收光谱法测定”,克服了样品中的砷等共存干扰元素的影响。③数据处理方法创新性引进现行常量金分析质量管理规范的要求,改进了 Grubbs 法和 Dixon 法对金离群值剔除不充分的问题。④定值协作单位涵盖了我国金矿石分析领域的权威实验室且有 1 个国际检测机构(Intertek)参与,代表性较强。⑤4 个“含砷金矿石金砷成分分析标准物质(编号为 GBW07854 ~ GBW07857)”定值准确度优于同量级金矿石国家一级标准物质和澳大利亚含砷多金属矿石标准物质。

该系列标准物质作为卡林型金矿金和砷测试的量值标准,对于卡林型金矿勘查开发、综合利用和科学研究等工作具有重要意义。

## 5　参考文献

[1]　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 method of geochemical reference materials [J]. Geology and Resources, 2013, 22(5): 419 - 421.

[2]　贺志红. 使用标准物质进行质量控制的必要性探讨[J]. 广州化工,2014,42(5):189 - 191.
He Z H. Discussion of the need for quality control laboratory using standard material [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(5): 189 - 191.

[3]　刘源,侯中建,李定武. 我国卡林型金矿研究现状[J]. 四川地质学报,2013,33(2):132 - 136.
Liu Y, Hou Z J, Li D W, et al. Present situation of research into Carlin-type gold deposits in China[J]. Acta Geologica Sichuan, 2013, 33(2): 132 - 136.

[4]　闫凤增,齐金忠,郭俊华,等. 甘肃省阳山金矿地质与勘查[M]. 北京:地质出版社,2010:1 - 54.
Yan F Z, Qi J Z, Guo J H, et al. Geology and Exploration of Yangshan Gold Deposit in Gansu Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 1 - 54.

[5]　喻光明,郭华. 川陕甘地区卡林型金矿对比研究[J]. 地质学报,2010,32(2):163 - 169.
Yu G M, Guo H. Comparison of geological and geochemical features of Carlin-type Au deposits in the Sichuan—Shannxi—Gansu border region [J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 32(2): 163 - 169.

[6]　于连涛,孟德铭,代淑娟,等. 某含砷金矿选矿实验研究[J]. 中国矿业,2014(5):130 - 133.
Yu L T, Meng D M, Dai S J, et al. The flotation experiment on a certain arsenic gold ore [J]. China Mining Magazine, 2014(5): 130 - 133.

[7]　中华人民共和国标准物质目录[M]. 北京:中国质检出版社,2013.
Reference Material General and Statistical Principles for Certification [M]. Beijing: China Jiliang Publishing House, 2013.

[8]　徐书荣,王毅民,潘静,等. 关注地质分析文献,了解分析技术发展—地质分析技术应用类评述论文评介[J]. 地质通报,2012,31(6):994 - 1016.
Xu S R, Wang Y M, Pan J, et al. Paying attention to the literature of geoanalysis and gaining knowledge of the development of analytical techniques—Assessment of

commentary papers on geoanalysis application [J]. Geological Bulletin of China,2012,31(6):994 - 1016.

[9] 卢晓华,汪斌,郭敬,等. 2015—2016 国家有证标准物质资源发展分析[J]. 中国计量,2017(3):82 - 85.
Lu X H, Wang B, Guo J, et al. Analysis on the development of certified reference materials in 2015—2016 country [J]. China Measurement, 2017 (3): 82 - 85.

[10] 王毅民,王晓红,高玉淑,等. 中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报,2010,29(7):1090 - 1104.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. Advances in preparing techniques for geochemical materials in China [J]. Geological Bulletin of China,2010,29(7):1090 - 1104.

[11] 刘妹,顾铁新,鄢卫东. 高品位矿石金标准物质的研制与应用[J]. 黄金,2017,38(1):80 - 83.
Liu M,Gu T X,Yan W D. Preparation and application of geochemical reference material for sulfide gold concentrate[J]. Gold,2017,38(1):80 - 83.

[12] 芦新根,陈永红,洪博,等. 金矿石和金精矿国家标准物质的研制[J]. 黄金,2016,37(2):75 - 79.
Lu X G, Chen Y H, Hong B, et al. Development of national standard substance of gold ores and gold concentrates[J]. Gold,2016,37(2):75 - 79.

[13] 杨理勤,宋艳合,李文良,等. 金标样定值中全金量的湿法分析[J]. 岩矿测试,2004,23(1):75 - 76.
Yang L Q, Song Y H, Li W L, et al. Application of combined sample digestion method to determination of gold in certification of standard reference gold material [J]. Rock and Mineral Analysis,2004,23(1):75 - 76.

[14] 马新荣,马生凤,王蕾,等. 王水溶矿 - 等离子体光谱法测定砷矿石和锑矿石中砷锑硫铜铅锌[J]. 岩矿测试,2011,30(2):190 - 194.
Ma X R,Ma S F,Wang L,et al. Determination of As,Sb,S,Cu,Pb,Zn in arsenic ore and stibium ore by ICP-AES with aqua regia digestion [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(2):190 - 194.

[15] 陈永红,孟宪伟,苏广东,等. 2011—2012 年中国金分析测定的进展[J]. 黄金,2013,34(12):72 - 78.
Chen Y H, Meng X W, Su G D, et al. Progress of gold determination and analysis technology in China during 2011—2012[J]. Gold,2013,34(12):72 - 78.

[16] 陈永红,孟宪伟,苏广东,等. 2013—2014 年中国金分析测定的进展[J]. 黄金,2016,37(1):79 - 85.
Chen Y H, Meng X W, Su G D, et al. Progress of gold determination and analysis technology in China during 2013—2014[J]. Gold,2016,37(1):79 - 85.

[17] 罗立强,吴晓军. 现代地质分析研究与应用[M]. 北京:科学出版社,2017:369 - 372.
Luo L Q, Wu X J. Research and Application of Modern Geoanalysis[M]. Beijing: Science Press, 2017: 369 - 372.

[18] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京:地质出版社,2011:616 - 637.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition)[M]. Beijing:Geological Publishing House,2011:616 - 637.

[19] 李玄辉,杨理勤. 断续流动 - 氢化物发生原子荧光光谱法测定矿石中高含量砷[J]. 黄金,2013,34(6):75 - 77.
Li X H, Yang L Q. Application of intermittent flow-hydride generation atomic fluorescence spectrometry to determine high level of arsenic ores[J]. Gold,2013,34(6):75 - 77.

[20] 魏灵巧,付胜波,罗磊,等. 电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定锑矿石中锑砷铜铅锌[J]. 岩矿测试,2012,31(6):967 - 970.
Wei L Q, Fu S B, Luo L, et al. Simultaneous determination of Sb,As,Cu,Pb and Zn in anatimony ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with a multi-directional observation mode [J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(6):967 - 970.

# Preparation of Gold and Arsenic Certified Reference Materials for Chemical Composition Analysis in Carlin-type Gold Deposits

*YANG Li-qin*, *CHEN Zhan-sheng*, *XIE Lu*, *LI Xuan-hui*, *FENG Liang*, *Aiao-jun*, *TANG Yu-lei*
(Gold Geology Institute of Chinese People's Armed Police Force, Langfang 065000, China)

**HIGHLIGHTS**

(1) Carlin type gold deposit is important type of gold mine because of wide distribution and large amount of gold resources. For this type of ore, gold and arsenic are coexisted, and arsenic affects accuracy of gold analysis and recovery rate of minerals processing.

(2) Au was determined by Gradient Roasting-Activated Carbon Adsorption-Atomic Absorption Spectrometry, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry were mainly used for As analysis.

(3) In the data processing, the fixed value $Y_G$ and $Y_C$ in DZ/T0130—2006 were applied to eliminate the outliers in the data of the Au and As groups, respectively. Then the outliers in the group data were examined by Grubbs and Dixon method.

(4) The coordination unit in the gold determination included an international testing agency.

**ABSTRACT**

**BACKGROUND**: Carlin-type gold deposits have attracted much attention because of the influence of As on the analysis and recovery of gold. It is necessary to develop the specific reference materials (RM) to support application research.

**OBJECTIVE**: Study samples were collected from the super large Carlin-type gold deposit in the Yangshan gold mine, discovered in recent years. Four kinds of reference materials GBW07854-GBW07857 for Carlin-type gold ore were developed according to country-level standard technical specification.

**METHODS**: A total of 20 laboratories simultaneously determined element values. The main gold analysis methods included Atomic Absorption Spectrometry and Fire Assay. Wet analysis uses gradient roasting-activated carbon adsorption of gold to separate arsenic and other interference components. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Spectrophotometry were mainly used to analyze arsenic. Citation analysis relative deviation permissible limit to define within-group outliers makes up for the incompleteness of the Dixon and Grubbs methods to eliminate outliers.

**RESULTS**: The homogeneity test index $F < F_{0.05}(29, 30) = 1.84$, indicated that there were no significant differences between the groups and within the group. No statistically significant changes were observed in 5 analyses during 22 months. The certified values of gold and arsenic in this series of certified reference materials (CRMs) were superior to those of the same level country-level gold ore RM and foreign arsenic-bearing polymetallic ore RM.

**CONCLUSIONS**: This series of CRMs can be used as standards for the analysis and study of gold and arsenic in Carlin-type gold deposits.

**KEY WORDS**: Carlin-type gold deposit; arsenic; chemical composition analysis; reference material; certified value