

文章编号: 0254-5357 (2010) 04-0419-06

黑色页岩样品中痕量级铂族元素地球化学成分标准物质研制

赵 伟, 王 烨, 徐 靖, 王君玉, 陈爱平
(河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 介绍了黑色页岩样品中 6 个铂族元素铂、钯、钌、铑、铱、铼的标准物质研制过程。黑色页岩样品来自贵州黄家湾, 为一次采集、一次混样的原始样品, 随机抽取包装好后的样品进行检验与定值。均匀性、稳定性符合要求后, 按照国际标准化组织 (ISO) 34、35 指南的基本要求和我国一级标准物质的技术规范, 采用多个实验室协同测试的定值方式, 利用不同原理的分析方法对此样品的 6 个铂族元素进行定值。以各实验室组数据作为最小统计单元, 用 Grubbs 准则、Dixon 法检验剔除离群数据, Shapiro - Wilk 法检验各元素数据分布的正态性。检验结果 100% 的元素呈正态或近似正态分布。定值的 6 个元素均符合标准值水平。

关键词: 黑色页岩; 铂族元素; 地球化学标准物质研制

中图分类号: O614. 82; TQ421. 31; P619. 227 **文献标识码:** B

Preparation of Geochemical Standard Reference Black Shale Samples for Trace Platinum Group Element Analysis

ZHAO Wei, WANG Ye, XU Jing, WANG Jun-yu, CHEN Ai-ping
(Henan Rock and Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: A geochemical certified reference black shale sample for trace platinum group elements (PGEs) analysis was prepared. The original black shale sample was collected from Huangjiawan in Guizhou province. The sample was prepared to grain size of 74 μm through the primary crushing and fine grinding. The samples which had passed through the granularity examination, the homogeneity examination and the stable examination were distributed to 11 national authority geological laboratories for six PGEs (Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir) analysis based on the basic requirements of ISO GUIDE 34, ISO GUIDE 35 and 《The National Technical Specifications for Preparation of Primary Standard Reference Materials》. Six analytical methods with different principles were used for the certification. In the certification, each set of the data from the laboratories was regarded as the smallest statistical unit. Grubbs criteria and Dixon's method were used for analytical data processing and Shapiro-Wilk method was used for testing the normality of the element distribution. The results from the tests showed that 100% of certified values of six PGEs presented the normal distribution or near-normal distribution and were in accordance with the quality requirements of the standards.

Key words: black shale; platinum group elements; geochemical certified reference material

含碳黑色岩系的贵金属矿床在国外分布广泛^[1]。典型的黑色岩矿床包括澳大利亚的兰杰 (伴生有 2.1 t 金)、贾比卢卡 (伴生有 2.1 t 金)、前苏联的穆龙套、干谷、贝纳塔尔等金矿^[2-3]; 但近

15 年来, 对非传统型含铂矿床研究得十分缓慢, 实际上在采矿床屈指可数。国外很多学者对相同矿石中铂族元素的分析得到的结果差异极大^[4], 暗示了一些铂族元素分析方法对找矿勘探研究有误

收稿日期: 2010-01-12; 修订日期: 2010-04-06

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助 (科 [2004] 008-02-07)

作者简介: 赵伟 (1955 -), 男, 河南郑州人, 高级工程师, 从事分析方法研究及管理工作。E-mail: zhaowei6998@163.com

导。针对黑色页岩系含碳质和有机质,组成物质颗粒细,铂族元素存在形式异常复杂,国内外都没有黑色页岩中铂族元素的标准分析及标准物质。本研究给出了黑色页岩中铂族元素分析测试方法,研制了一个黑色页岩中铂族元素的标准物质。此标准物质的研制成功,将规范我国黑色页岩样品中铂族元素分析向正确有序的方向发展,为综合研究我国黑色页岩样品中贵金属元素的分布、分配规律,对引起异常的地质原因进行推断解释,对测区贵金属的资源潜力作出评价,起到坚实的支撑作用。有利于我国贵金属找矿的综合研究。

1 候选物的采集及地质状况

下寒武统黑色岩系分布广泛,在亚洲、欧洲、北美洲和大洋洲均有发现,在我国遍及滇、黔、川、湘、桂等十几个省(区)。考虑到候选物的稳定性、均匀性、代表性、实用性、容易复制、铂族元素含量范围、样品基体及地质构造、产状、矿物组合、矿石类型等因素,在贵州黄家湾黑色页岩矿层采集了 1 个样品。原始样质量约 1500 kg。

本采样区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系露头清楚,序列完整。岩石类型由下而上依次为:震旦系白云岩及古风化壳层、寒武系黑色含磷块结核重晶石岩、寒武系黑色磷块岩、寒武系黑色硅质岩、寒武系富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层——多元素富集层、寒武系“多元素矿化”黑色页岩、寒武系黑色页岩现代风化壳。岩石结构有泥质结构、含粉砂泥质结构、细晶-微晶结构。构造有层状构造。对金属矿物来讲,有半自形-它形晶粒状结构、细晶-微晶粒状结构、稀疏-稠密浸染状构造,少量的团块状构造。

矿石类型:该类矿石为含铂族的炭质泥岩型铂矿、富含金属硫化物,故前人^[1]将铂矿层称为“硫化物金属层”。研究表明其组成为:炭质(20%)、黏土矿物、黄铁矿(26%)、二氧化钼、针镍矿、方硫镍矿等,伴生有闪锌矿、黄铜矿、石英、方解石等。

矿石中主要金属矿物是钼、镍硫化物、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿,其中以黄铁矿含量最多,钼、镍矿物次之。

2 候选物的制备

在避免污染的前提下,将各种不同矿物组成的不均匀物质加工成具有一定粒度要求的均匀物质,

使其在规定的取样量范围内具有代表性。

将原样整理编排、晾干,挑选标本,除去混入的各种杂物后,分两步进行。第一步初碎-混匀,第二步细碎-混匀。

初碎:采用大小颚式破碎机、对辊机,样品破碎至 3 mm,过筛。采用堆锥法反复初混后,用大型烘箱于 (115 ± 5) 烘至少 26 h,以干燥、灭活。

细碎:采用雷蒙磨加工,每个样品细碎之前,先将雷蒙磨空吹干净,然后用 100~200 kg 原样碎洗雷蒙磨内部,再细碎样品。中途检查粒度,要求 74 μm 筛通过率大于 98%。

混匀:采用锥形混样机,混样机材质为不锈钢。样品一次混匀,混样时间均大于 10 h,并反复将初始样品与终结样品转化,使样品充分混合均匀,然后在出料口下料。出料过 1.7 mm 尼龙筛后,装入 50 L 带内盖白色高强度聚乙烯塑料桶中并依次编码,再分装于小桶中保存备用。

3 样品的粒度检查

由于元素在不同粒度中的分布并不是均匀的,为了保证样品的均匀性,本标准物质在加工制备时要求粒度 <74 μm 的比例应达到 98% 以上。随机抽取分装好后的样品 200 g,用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(英国马尔文公司)进行检验;样品在不同粒度中的分布为 <74.5 μm 为 100%,50.2~74.5 μm 为 0.0%,2~50.2 μm 为 82.9%,<2 μm 为 17.1%。由此可见,样品粒度 100% 小于 74 μm ,主要粒度分布为 2~50.2 μm 。

4 样品的均匀性检验与评价

均匀性检验主要是查明样品加工后不同包装单元被测量值的代表性及常规分析条件下取样的代表性和均匀性。本标准样品研制成功后均匀性检验进行了两次,分别是在大桶分装前后。抽取样品数是根据当总体单元数少于 500 时,抽取单元数不少于 15 个;总体单元数大于 500 时,抽取单元数不少于 25 个;总体单元数在 500 个以上,按 $3\sqrt{n}$ 计算来决定抽取样品数的原则^[5-7]。实际检验样品数均大于以上规定。

从均匀性检验结果及分析的数据来看,样品检验 6 项约 400 多次,计算出 18 个 $F_{\text{实测值}}$ 。通过大量统计数据和实测数据可以认为在 95% 置信概率下

所制备样品的均匀性符合要求。

4 1 单因素方差检验

在大桶分装之前,对每个大桶内的样品取 A、B 两份进行均匀性检验,通过比较组间方差和组内方差判断大桶之间样品的均匀性。

检测项目为 Pt Rh。元素 Pt Rh均采用测试精度较高的钨试金 - 示波极谱法检测。取样量为 10.0 g,测定结果见表 1。依据单因素方差分析,通过样品间方差和分析间方差比较来判断样品的均匀性。经表 1 统计计算,其 $F_{\text{实测值}} < F_{\text{临界值}}$ 。

表 1 样品 BPGE - 5 中元素 Pt Rh 均匀性检验

Table 1 Homogeneity test of Pt and Rh in sample BPGE-5					
大桶号	分析 编号	$w(\text{Pt}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		$w(\text{Rh}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	
		A	B	A	B
50106220	3700	264	242	11.2	9.9
50206220	3701	253	260	11.8	10.9
...
	平均值 \bar{x}	266		11.2	
	样品数 n	44		44	
	最小值 x_{\min}	210		9.70	
	最大值 x_{\max}	322		13.1	
	相对标准偏差 (RSD) / %	9.1		7.5	
方差 分析	组间方差平方	13446		16.25	
	组内方差平方	11688		14.04	
	组间自由度	21		21	
	组内自由度	22		22	
	$F_{\text{实测值}}$	1.21		1.22	
	$F_{(21, 22)\text{临界值}}$	2.06		2.06	

4 2 套合方差分析

根据分装样品中随机抽取检验样品间的关系,采用套合方差分析检验元素分布的均匀性。具体做法是:由随机数表给出随机抽样号,每个样品随机抽取 5 桶,全部进行分装,从分装好的样品中每一桶随机抽取 7 小桶,即每个样品共随机抽取 35 小桶进行均匀性检验。检验元素为 Pd、Os、Ru、Fe、Mo、Ni。采用碱熔 - 分光光度法测定 Os、Ru;酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)测定 Pd、Fe、Ni;碱熔 - 硫氰酸盐比色法测定 Mo。所用方法都经过实际样品的考验,具有良好的灵敏度和精密度。Pd 分析取样量为 10.0 g,Os、Ru 取样量均为 5.0 g,Fe、Mo、Ni 取样量均为 0.2000 g。检验结果的统计值见表 2。

由于检验的统计量 F_1 、 F_2 、 F_3 均小于 $F_{\text{临界值}}$,因此样品 BPGE - 5 中元素 Pd、Os、Ru、Mo、Ni、Fe 通过检验。

表 2 样品 BPGE - 5 中 6 元素的均匀性检验

Table 2 Homogeneity test of six elements in sample BPGE-5							
元素		Pd	Os	Ru	Mo	Ni	Fe
样品数		35	35	35	35	35	35
平均值 $w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		257	102	5.57	3.91	3.09	8.32
RSD / %		6.1	6.1	7.10	1.50	1.80	1.20
大桶与 小桶间	$F_{\text{实测值}}$	0.73	1.13	0.58	1.48	1.48	1.26
	$F_{(4, 30)\text{临界值}}$	2.69	2.69	2.69	2.69	2.69	2.69
小桶与 小桶内	$F_{\text{实测值}}$	1.43	0.78	0.96	0.51	0.56	0.79
	$F_{(30, 35)\text{临界值}}$	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78
大桶与 小桶内	$F_{\text{实测值}}$	0.97	1.14	1.83	1.42	1.22	1.02
	$F_{(35, 4)\text{临界值}}$	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73

5 分析取样量

为保证取样的代表性,对 BPGE - 5 样品进行取样量试验。选择定值元素 Pt Rh,分别取 3、5、10、20、30 g 样品,采用钨试金 - 示波极谱法测定,结果见表 3。从元素 Pt Rh 取样量实验结果来看,样品取样量多少分析结果未发现明显误差;取样量增大,对分析结果影响不明显。为了保证取样量具有足够的代表性和均匀性,在分析铂族元素时,取样量要在 10 g 以上。

表 3 Pt Rh 元素取样量试验

Table 3 The optimization of sample quantity used for Pt and Rh analysis											
取样量 m / g	$w(\text{Pt}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$					$w(\text{Rh}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$					
	分次测定值					分次测定值					$\bar{x} \pm s$
3	259	270	267	265	± 6	11.37	11.00	12.20	11.52	± 0.7	
5	259	281	267	269	± 12	11.22	12.32	11.45	11.66	± 0.6	
10	252	258	275	262	± 12	11.79	11.34	12.06	11.73	± 0.4	
20	252	275	258	262	± 12	12.26	11.79	11.30	11.78	± 0.5	
30	267	268	256	264	± 6	11.67	12.25	12.12	12.01	± 0.4	

\bar{x} 为分次测定值的平均值; s 为标准偏差。

6 样品的稳定性

6 1 偏倚试验

为了防止测试样品在运输过程中出现不均匀和不稳定现象,将 BPGE - 5 最小包装好的样品各取两瓶,分成两组。一组在振荡器上连续振荡 3 个白天;另一组放在本单位越野车尾内部内经过野外约 3000 km 的行程 (山路占 1/3),考察其环境适应性。从颠簸后的样品与正常存放的同一样品中分上、下两层取样,随机编密码后采用示波极谱法进行 Pt Rh 的测定,结果见表 4。经过 t 检验,测定值均小于 $t_{\text{临界值}}$ (2.3),分析测试结果无分异现象,可见颠簸对样品中铂族元素分布无显著性影响。

表 4 颠簸试验

Table 4 The results of bump test

元素	存放方式	取样部位	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$						标准偏差	测定值
			分次测定值			平均值				
Pt	机器上部	246	256	251	274	265	258	16.1	1.53	
	振荡下部	232	215	265	246	256	243			
	运输上部	265	256	222	274	256	255	17.6	1.88	
	颠簸下部	226	236	215	256	236	234			
	正常上部	245	266	235	256	265	253	13.7	1.37	
	存放下部	226	236	274	246	229	242			
Rh	机器上部	10.9	11.3	12.5	11.5	12.1	11.7	0.60	0.50	
	振荡下部	11.5	11.0	12.0	12.5	12.1	11.8			
	运输上部	12.7	11.5	12.3	10.9	10.3	11.5	0.73	0.80	
	颠簸下部	10.9	11.7	10.9	11.6	10.9	11.2			
	正常上部	10.9	13.3	11.0	11.5	12.1	11.7	0.92	1.40	
	存放下部	13.3	11.5	12.1	13.6	12.1	12.6			

6.2 化学稳定性试验

标准物质的稳定性受物理、化学、生物和保存条件等因素的影响,通常需要根据长时间连续或定期观测其特征量变化规律来确定相对的稳定期限。

有效期试验:在不同时间段,对样品进行分析测试,观察样品的稳定性。对 BPGE-5 样品在两年多时间进行了 3 次检验。每次从最小包装的样品中随机取样,每个样品随机抽取 A、B 两份,进行定值元素、主量成分、易变成分的稳定性试验。定值元素的检验结果见表 5。通过对 Pt、Rh 元素不同时间 3 次考察,对所检验元素和成分在两年多时间内未发现明显变化,表明样品稳定性良好。

表 5 样品 BPGE-5 稳定性检验

Table 5 Stability test of sample BPGE-5

元素	检验 时间	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$								$\bar{x} \pm s$
		分次测定值								
Pt	2006 - 01	264	253	287	232	247	256	256 ± 12.7	264 ± 7.4	
	2007 - 02	274	257	279	287	267	254	270 ± 12.8	(计算值) 265 ± 26	
	2008 - 02	279	249	254	266	281	273	267 ± 13.2	(标准值)	
Rh	2006 - 01	10.98	10.09	11.10	12.04	10.59	11.08	10.98 ± 0.65	11.16 ± 0.37	
	2007 - 02	11.59	10.04	12.56	10.66	10.79	9.80	10.91 ± 0.02	(计算值) 11.5 ± 0.7	
	2008 - 02	13.98	10.95	11.00	12.91	9.10	11.60	11.59 ± 0.7	(标准值)	
Mo	2006 - 01		3.95		4.01		3.86	3.94 ± 0.08	3.94 ± 0.06	
	2007 - 02		4.01		3.96		3.98	3.98 ± 0.03	(计算值)	
Ni	2006 - 01		3.05		3.06		3.07	3.06 ± 0.01	3.09 ± 0.05	
	2007 - 02		3.16		3.09		3.11	3.12 ± 0.04	(计算值)	
S	2006 - 01		13.86		13.77		14.22	13.95 ± 0.24	14.01 ± 0.17	
	2007 - 02		13.99		14.08		14.12	14.06 ± 0.07	(计算值)	

分析方法: Pt、Rh 均采用钼试金-示波极谱法测定; Mo、Ni 均采用 ICP-AES 法测定; S 采用容量法测定。 x 为分次测定的平均值; \bar{x} 为 3 个时间段所有测定值的平均值。

7 样品定值分析测试

7.1 样品定值方式

标准物质的定值分析测试是标准物质研制的重要环节之一。黑色页岩标准物质元素定值是按照国家一级标准物质技术规范^[8]; 采用多个实验室、多种分析方法合作定值。邀请了经过计量认证、铂族元素测试水平较高的检测机构参加样品测试, 制定了分析测试细则, 采用两套以上原理独立的方法进行检测, 以提高定值的质量。每种方法对每一样品的每一元素至少报出 4~5 个数据, 定值元素不少于 8 组数据。所有参加单位严格按照统一的分析细则执行。

7.2 样品定值测试情况

本次铂族元素定值采用大型仪器电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、中子活化分析(NAA)和普通设备并用, 既体现了铂族元素分析发展的时代特点, 又应用了我国老一辈分析工作者多年来所积累的研究成果和经验, 形成了一套具有我国特色的铂族元素分析系统。即: 选择经过改进的普通分析法, 如极谱法(POL)、比色法(COL)、ICP-AES、原子吸收光谱法(AAS), 都是经过检验具有良好的灵敏度和准确度的方法。

分离富集采用火试金(FA)、蒸馏(POD)、共沉淀(POD)等方式。样品分解采用火试金、碱熔(POD)方法。

样品的分析测试, 现代大型分析仪器和普通分析方法所占比例几乎相当; 每个元素都有两种或两种以上不同原理的灵敏、准确的方法, 保证了定值数据的可靠性, 体现了我国痕量铂族元素分析的特色及先进的测试水平。

7.3 样品定值分析主要方法提要

(1) 钼试金富集(FA_S) - ICP-MS 法测定 Pt、Pd、Os、Ir、Ru、Rh。称取 10.0~20.0 g 样品于锥形瓶中, 加入混合钼试金溶剂, 混匀后倒入黏土坩埚中, 准确加入适量 Os 稀释剂, 放入已升温至 1050 的马弗炉中熔融 1.5 h。取出馏扣放入 250 mL 烧杯中, 用稀 HCl 溶解清亮。过滤, 用王水溶解铂族硫化物后, 定容于 10 mL 比色管中, 用 ICP-MS 测定。

(2) 铅试金富集(FA_{Pb}) - ICP-AES 法测定 Pt、Pd。依照国家标准 GB/T 17418.6—1998^[10]。

(3) 碱熔-蒸馏分离催化动力学光度法测定 Os、Ru (经改进)。依照国家标准 GB/T 17418.5—1998^[10]。

(4) 钼试金分离富集-示波极谱法(POL)测定 Pt (经改进)。依照国家标准 GB/T 17418.2—1998^[10]。

(5) Rh-催化比色法(COL)测定 Ir (经改进)。依照国家标准 GB/T 17418.4—1998^[10]。

(6) 试金富集-DDO-分光光度法测定 Pt、Pd。

将铈试金富集的铂族硫化物,用王水溶解后,制备成 3 mol/L HCl 溶液,移入 25 mL 比色管中。加入 10 mL 乙酸丁脂萃取 1 min 以分离 Au。沿管壁加入 1 mL 双十二烷基二硫代乙二胺丙酮 (DDO) 溶液,加入 5 mL 三氯甲烷 - 石油醚混合溶剂 (体积比 1 3),萃取 1 min,静置分层后吸出有机相于 1 cm 比色皿中,在波长 445 nm 处测量 Pd 的吸光度。

向水相中加入 5 mL 三氯甲烷 - 石油醚混合溶剂 (体积比 1 3)、1 mL DDO 溶液、0.5 mL SnCl₂

溶液,立即萃取 1 min,吸出有机相于 1 cm 比色皿中,在波长 510 nm 处测量 Pt 的吸光度。

从标准曲线上查出相应的 Pd、Pt 的质量浓度。

8 数据的统计处理与标准值的确定

8.1 分析数据汇总

按照实验室编号、分析方法、数据个数、分析结果等对原始数据进行汇总,见表 6。

表 6 BPGE-5 标准物质分析数据汇总

Table 6 The analytical data summary of platinum group elements in standard reference material of sample BPGE-5									
实验室 编号	分析方法	N	w (Pt) / (ng · g ⁻¹)		实验室 编号	分析方法	N	w (Pd) / (ng · g ⁻¹)	
			平均值	s				平均值	s
01	FA _{Pb} - ES	5	255	6.02	01	FA _{Pb} - ES	5	267	11.1
02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	5	230	19.03	02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	5	272	9.7
03	FA _{Pb} - CP - MS	5	270	11.47	03	FA _{Pb} - CP - MS	5	275	9.0
04	FA _S - CP - MS	5	274	10.84	04	FA _S - CP - MS	5	282	11.3
05	FA _S - CP - MS	5	265	11.92	05	FA _S - CP - MS	5	268	9.0
06	DA - C - ES	5	322	15.93	06	DA - C - ES	5	382*	12.3
07	FA _S - CP - MS	5	303	11.59	07	FA _S - CP - MS	5	289	12.2
08	FA _S - NAA	5	276	16.45	08	FA _S - NAA	5	283	14.6
09	FA _{Pb} - GFAAS	10	271	13.86	09	FA _{Pb} - GFAAS	10	281	12.8
10	FU - SC - POL	5	271	8.05	10	FU - SC - POL	5	273	8.2
10	FA _S - POL	5	256	10.13	10	FA _S - POL	5	256	7.2
10	FA _S - AAS	5	226	11.38	10	FA _S - AAS	5	270	6.3
10	FA _S - CP - AES	5	243	5.52	10	FA _S - CP - AES	5	262	8.5
10	FU - POL	5	285	3.22	10	FU - POL	5	258	8.9
10	FA _S - DDO - COL	5	265	9.88	10	FA _S - DDO - COL	5	255	28.9
11	FA _S - FA _{Sb} - GFAAS	5	234	19.57	11	FA _S - FA _{Sb} - GFAAS	5	273	8.2
组平均值: 265 ng/g			标准偏差: 25 ng/g		组平均值: 271 ng/g			标准偏差: 11 ng/g	
实验室 编号	分析方法	N	w (Ir) / (ng · g ⁻¹)		实验室 编号	分析方法	N	w (Os) / (ng · g ⁻¹)	
			平均值	s				平均值	s
02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	5	2.12	0.11	02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	4	84.4	7.1
03	FA _S - CP - MS	5	2.93	0.17	03	FA _S - CP - MS	5	101.0	3.2
05	FA _S - CP - MS	5	2.31	0.15	05	FA _S - CP - MS	5	88.2	6.4
07	FA _S - CP - MS	5	3.20	0.16	07	FA _S - CP - MS	5	90.5	15.3
08	FA _S - NAA	5	2.82	0.15	08	FA _S - NAA	5	101.0	5.6
09	FA _{Pb} - COL	4	2.94	0.13	09	FU - D - COL	4	95.6	6.1
10	FU - SC - COL	5	3.08	0.11	10	FU - D - COL	5	108.0	5.9
10	FA _S - COL	5	2.72	0.14	10	FU - D ₁ - COL	5	100.0	4.5
10	FU - Te - COL	5	2.92	0.14	10	FA _S - D ₁ - COL	5	107.0	4.9
10	FA _S - POL	5	2.86	0.13	10	FA _S - D ₁ - POL	5	93.5	5.9
11	FA _S - FA _{Sb} - COL	5	3.10	0.29	11	FA _S - FA _{Sb} - COL	5	111.0	4.1
组平均值: 2.82 ng/g			标准偏差: 0.33 ng/g		组平均值: 98.02 ng/g			标准偏差: 8.6 ng/g	
实验室 编号	分析方法	N	w (Ru) / (ng · g ⁻¹)		实验室 编号	分析方法	N	w (Rh) / (ng · g ⁻¹)	
			平均值	s				平均值	s
02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	5	19.0*	1.31	02	FA _S - FA _{Sb} - CP - MS	4	12.0	0.27
03	FA _S - CP - MS	5	5.25	0.13	03	FA _S - CP - MS	5	10.1	0.34
05	FA _S - CP - MS	5	4.68	0.56	04	FA _{Pb} - CP - MS	5	11.3	0.41
07	FA _S - CP - MS	5	5.36	0.17	05	FA _S - CP - MS	5	11.1	0.41
08	FA _S - NAA	5	5.39	0.23	07	FA _S - CP - MS	5	12.0	0.50
09	FU - D - COL	4	5.27	0.57	09	FA _{Pb} - POL	4	12.1	0.85
10	FU - D - COL	5	5.96	0.31	10	FU - SC - POL	5	10.8	0.41
10	FU - D ₁ - COL	5	5.84	0.17	10	FA _S - POL	5	12.0	0.50
10	FA _S - D ₁ - COL	5	5.57	0.25	10	FU - Te - POL	5	12.1	0.34
10	FA _S - D ₁ - POL	5	5.55	0.23	11	FA _S - FA _{Sb} - POL	5	11.7	1.37
11	FA _S - FA _{Sb} - COL	5	4.78	0.19					
组平均值: 5.36 ng/g			标准偏差: 0.41 ng/g		组平均值: 11.5 ng/g			标准偏差: 0.7 ng/g	

分析方法栏中前半部分为样品分解、富集方法,后半部分为测定方法;N 为数据组数;* 的数据是应剔除的异常值;s 为标准偏差。

8.2 剔除离群值

以组平均值作为基本单元数据进行统计。对表 6 中平均值的全部数据值,采用格拉布斯 (Grubbs)^[9]和狄克逊 (Dixon)^[9]两种方法进行检验,经两种方法检验均判为异常值的,作为离群值

予以剔除。剔除某一数据组后,再按上述两方法继续进行检验,直至无离群值。

参与统计的数据组有 74 个,剔除数据 2 个,实际参与定值的数据 72 个,占总数据的 97.3%。

离群数据剔除情况见表 7。

表 7 剔除离群数据统计

Table 7 The data statistics after excluding outlier data

样品 编号	测定 元素	剔除前参数					被剔 除值	剔除后参数				
		<i>n</i>	<i>w_B</i> / (ng · g ⁻¹)					<i>n</i>	<i>w_B</i> / (ng · g ⁻¹)			
			<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x_{min}</i>	<i>x_{max}</i>			<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x_{min}</i>	<i>x_{max}</i>
BPGE - 5	Pd	15	278	30.5	255	382	382	14	271	10.7	255	289
	Ru	11	6.60	4.13	4.68	19.0	19.0	10	5.36	0.41	4.68	5.96

8.3 数据分布正态性检验

对数据分布特性进行正态检验,由于测试数据均属于小子样,所以选用夏皮罗-威尔克 (Shapiro-Wilk) 法^[9]进行检验。统计量的判别依据是:当置信概率取 95%, $W > W(n, p)$ 时,则认为被检验的数据为正态分布。当 W 值介于置信概率 95% 和 99% 的列表值之间时,视为近似正态分布; W 值小于置信概率 99% 的列表值时,视为非正态分布。BPGE-5 数据分布正态检验结果见表 8。数据分布特性检验共进行 6 项正态性检验,服从正态分布的有 5 项,近似正态分布的有 1 项,两者占总项数的 100%。

表 8 BPGE-5 正态检验

Table 8 Normal test of sample BPGE-5

测定元素	统计值 W	列表值 $W(n, p)$		结论	数据组数 n
		95%	99%		
Pt	0.954	0.887	0.844	正态	16
Pd	0.962	0.874	0.825	正态	14
Ir	0.865	0.850	0.792	正态	11
Os	0.964	0.850	0.792	正态	11
Ru	0.946	0.842	0.781	正态	10
Rh	0.841	0.842	0.781	近似正态	10

9 标准值的确定和不确定度

根据国家计量技术规范 (JJG 1006—94)^[8]对一级标准物质的要求及 GB/T 15000.3—94 标准样品定值的一般原则和统计方法,对 BPGE-5 样品定值统计参数及标准值见表 9。定值数据的平均值和数据组的组平均值接近。对方法组数据分布服从正态或近似正态的取算术平均值作为标准值;对非正态分布的数据组,取中位值作为标准值。

表 9 BPGE-5 铂族标准物质标准值汇总

Table 9 The certified value summary of platinum group elements in standard reference materials of BPGE-5

测定元素	数据 个数	数据 组数	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			标准不确定度 $U / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
			测定平均值	组平均值	标准值	
Pt	85	16	266	265	265	14
Pd	75	14	272	271	271	7
Ir	54	11	2.82	2.82	2.8	0.2
Os	53	11	98.5	98.2	98.2	5.8
Ru	49	10	5.37	5.37	5.4	0.3
Rh	50	10	11.5	11.5	11.5	0.5

标准不确定度是用公式 $U_a = t_{0.05(n-1)} s / \sqrt{N}$ 的估算值,式中 $t_{0.05(n-1)}$ 为 t 分布取 95% 的置信度、自由度为 $n-1$ 的 t 值, s 为数据组平均值间的标准偏差, N 为数据组数。

经中国地质调查局组织的有关专家评审, BPGE-5 样品定值的 6 个元素均符合标准值水平,正准备申报国家标准物质。

[3] 姚敬金,张素兰,曹洛华,陈少强,吴守七. 中国主要大型有色、贵金属矿床综合信息找矿模型 [M]. 北京: 北京出版社, 2002: 253

[4] 陈龙,吴富强. 国内外黑色岩系铂族非传统型矿床勘探、研究现状及对策 [EB/OL]. 重庆市地质矿产勘查局网 www. cqdkj. com. 矿产地质栏目, 2007-8-30

[5] 地球化学标准参考样研究组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSD1-8 [M]. 北京:地质出版社, 1986: 26

[6] GB/T 4882—2001 数据的统计处理和解释正态性检验 [S]

[7] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 128

[8] JJG 1006—94, 一级标准物质 [S].

[9] 邓勃. 数理统计方法在分析测试中的应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 1984: 43

[10] GB/T 17418.1—1998 ~ GB/T 17418.6—1998, 地球化学样品中贵金属分析方法总则及一般规定 [S].

10 参考文献

[1] 范德廉,张涛,叶杰. 中国的黑色岩系及其由关矿床 [M]. 北京:科学出版社, 2004: 5-23

[2] 王登红,骆耀南,屈文俊,李云泉,傅德明,李佑国. 中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿 [M]. 北京:地质出版社, 2007: 93-94