

黑色页岩贵金属成分分析标准物质研制

黄 杰¹, 夏彬涵², 丁 莉¹, 王 娟¹, 李志伟¹, 赵一星¹, 顾茗心¹, 冯兰慧¹

(1. 河南省地质局地质灾害防治中心 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450003;

2. 河南地矿职业学院, 郑州 450000)

摘 要: 黑色岩系是多种有用元素的重要载体, 某些黑色岩系中的贵金属元素异常富集, 其含量甚至超过了部分基性和超基性岩。目前, 国内外尚未有可用的黑色页岩贵金属成分分析标准物质。本文研制了 2 个黑色页岩贵金属成分分析标准物质(HSYG-G1、HSYG-H2), 候选物样品采自贵州遵义和湖南庄家峪。随机抽取样品进行均匀性、稳定性检验, $F_{\text{实测值}}$ 均小于 $F_{0.05}(29, 60)=1.65$, 且相对标准偏差均小于 10%, 表明样品均匀性良好。在稳定性考察期内, 未发现统计学意义的明显差异, 表明样品稳定性良好。通过多家协作实验室采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收分光光度法(AAS)、紫外可见分光光度法(COL)等比较有针对性的定值方法来确保黑色页岩贵金属元素定值的准确性。该批标准物质的研制, 对黑色页岩中贵金属矿产资源的综合开发利用具有促进作用。

关键词: 标准物质; 黑色页岩; 贵金属; 定值

中图分类号: TQ421.3⁺1; P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)04-0049-06

Development of reference materials for composition analysis of precious metals in black shale

HUANG Jie¹, XIA Binhuan², DING Li¹, WANG Juan¹,

LI Zhiwei¹, ZHAO Yixing¹, GU Mingxin¹, FENG Lanhui¹

(1. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology Ministry of Natural Resources,

Geological Disaster Prevention and Control Center of Henan Provincial Geological Bureau, Zhengzhou 450003, China;

2. Henan Vocational College of Geology and Mineral Resources, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Black rock series are important carriers of various useful elements, and some have abnormally enriched precious metal elements, even with a content exceeding that in some basic and ultrabasic rocks. At present, there are no reference materials available both domestically and internationally for composition analysis of noble metals in black shale. Two such reference materials (HSYG-G1 and HSYG-H2) have been developed in our work with candidate samples taken from Zunyi, Guizhou and Zhuangjiayu, Hunan. Randomly selected samples were used for uniformity and stability tests and the measured values of F were all less than 1.65 for $F_{0.05}(29, 60)$, with relative standard deviations of less than 10%, indicating good sample uniformity. During the stability assessment period, no statistically significant differences were found, suggesting good sample stability. An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic absorption spectrometry (AAS), ultraviolet visible spectrophotometry (COL) and other relatively targeted value determination methods were adopted in several collaborative laboratories to ensure the accuracy of the determination of precious metals in black shale. This batch of standard materials will be very useful in actual analysis of precious metals in black shale.

Keywords: reference materials; black shale; precious metals; certification

收稿日期: 2023-03-07

基金项目: 国家重点研发计划“国际质量基础的共性技术研究与应用”重点专项(2016YFF0201103)

第一作者: 黄 杰, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属分析; E-mail: huangjie_ykcs@163.com

贵金属包括金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)共 8 个元素, 贵金属具有优异的物理化学性能, 高电导率、热导率、稳定性, 以及特有的电学、光学等性能, 广泛应用于现代工业的众多领域^[1]。黑色岩系是一套以富含有机质为特征的海相细粒沉积岩的总称, 其岩类包括各种暗色(灰色—黑色)页岩、硅质岩、粉砂岩和少量碳酸盐岩。黑色岩系具有重要的经济价值, 它是多种有用元素的重要载体, 贵金属元素也赋存其中, 某些黑色岩中的铂族元素含量异常富集, 甚至超过了部分基性和超基性岩^[2]。然而, 由于黑色页、岩系中含有大量有机碳, 金属又呈超微细分散状态, 难以识别, 导致出现测试结果重现性不好, 准确度不高等问题, 故目前还没有相关的标准物质, 可以对其中的贵金属元素进行监控, 不能满足量值溯源、传递及高精度、高准确度的质量控制要求, 严重影响地质勘查工作。因此, 开展黑色岩中贵金属成分分析标准物质研制的工作, 不仅可为黑色岩中贵金属矿产资源检测结果的准确、可靠性提供技术支撑, 填补我国没有黑色岩贵金属标准物质的空白, 对黑色岩贵金属矿产综合开发利用也有重要现实意义。

本文按照《一级标准物质技术规范》(JJF1006-94)^[3]要求, 开展黑色页岩贵金属成分分析标准物质研制工作。对 2 个标准物质候选物进行加工, 完成了均匀性检验、长期稳定性和短期稳定性的实验。通过 12 家实验室采用多种不同的检测方法对 8 个贵金属元素分别进行定值, 确保定值结果的准确性。经过对定值测试数据的统计处理, 确定本次研制的黑色页岩贵金属成分分析标准物质的标准值和不確定度。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的矿床与矿石特征

通过对不同类型黑色岩矿床筛选和分析研究, 最后确定在贵州遵义黄家湾黑色页岩镍钼矿床(编号 HSYG-G1)和湖南省张家界庄家峪黑色页岩镍钼岩矿床编号(HSYG-H2)采集候选物样品。

通过光薄片鉴定, 重砂, 化学分析, 扫描电镜+能谱技术, 对样品进行大量仔细的研究, 在一粒辉砷镍矿中发现了 Os 的存在, 其含量 0.98%, 在 HSYG-H2 中发现了银的矿物共 13 种, 含量较多的

矿物分别是: 砷铜银矿(Cu,Ag)₄As₃, 硫锑铜银矿(Ag,Cu)₁₆(As,Sb)₂S₁₁ 等, 通过能谱观察矿物主要是微细粒浸染状, 嵌布粒度极细、分散分布、有泥化性, 适合做标准物质。未发现金和其他铂族元素, 推测因为矿物颗粒细小, 达不到仪器检出限要求。

1.2 候选物的采集与制备

将采集的 2 个候选物样品分别进行晾干、拣出杂物, 敲碎大块矿石, 将其置于球磨机内研磨 48 h, 进行样品的粗碎, 出料, 并过 2 mm 筛, 除去筛上杂物; 然后将样品置于 115 °C 下干燥 24 h, 去负水、灭活; 烘干后, 将样品用雷蒙磨进行加工, 研磨时间由达到一级标准物质粒度要求所需时间决定。然后, 采用干粉混样机进行混匀, 混样时间不低于 24 h。最后, 将处理好的样品过 40 目尼龙筛, 然后装入 50 L 带内盖白色高强度聚乙烯塑料桶中, 统一编码后, 再分装于 1 L 高密度塑料瓶中保存备用, 最小包装 2 kg。HSYG-G1 分装 550 瓶, HSYG-H2 分装 468 瓶^[4]。

1.3 候选物粒度检查

从最小包装单元的 2 种样品中随机各抽取 1 瓶, 用激光粒度仪进行检测, 由表 1 可知粒径小于 74.5 μm 占比在 99% 以上, 符合《一级标准物质技术规范》要求。

表 1 样品粒度分布

Tab.1 Grain size distribution of the samples

样品编号	<74.5 μm	74.5~50.2 μm	50.2~2 μm	<2 μm
HSYG-G1	99%	2%	79%	18%
HSYG-H2	99%	10%	81%	8%

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

按照《一级标准物质技术规范》对均匀性检验抽样数量 $3\sqrt{N}$ ($N=468\sim550$) 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 8 个贵金属元素按照定值方法进行均匀性检验, 每瓶样品每个成分报出 3 个检验结果。测试数据参照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF1343-2012)^[5], 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。

表 2 候选物均匀性检验结果

Tab.2 Test results for the candidate uniformity

样品编号	统计项目	Ag [*]	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
HSYY-G1	平均值/10 ⁻⁹	45.16	272	285	286	12.3	2.6	5.29	83.5
	RSD/%	3.0	4.18	4.02	4.0	4.14	8.67	6.42	6.2
	<i>F</i> _{实测值}	1.62	1.62	1.59	1.61	1.61	1.54	1.44	1.6
HSYY-H2	平均值/10 ⁻⁹	12.1	342	532	538	19.7	3.1	8.05	139
	RSD/%	3.22	4.97	2.5	2.53	5.09	8.2	5.25	5.02
	<i>F</i> _{实测值}	1.59	1.41	1.59	1.61	1.63	1.64	1.62	1.53

*注：质量分数为 10⁻⁶，本文下同。

2 个候选物样品中所有元素的 $F_{\text{实测值}}$ 均低于理论临界值 $F_{0.05}(29, 60)=1.65$ ，相对标准偏差均 < 10%，表明 2 个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 Ag 元素的最小取样量 0.3 g，Au、Pt、Pd、Rh、Os、Ir、Ru 元素取样量均为 5 g。

2.2 稳定性检验

2.2.1 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，考虑到目前国内运输条件及地质样品特性，模拟极端条件考察期为 14 d，分为暑热条件和寒冷条件。每组样品随机抽取 12 瓶样品，分别放入 60 ℃烘箱和-20 ℃冰箱内，在放置 1、3、7、14 d 后取样分析，每个样品进行 3 次独立测定。按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》规定，对线性模型($y=b_0+b_1x$)进行长期稳定性统计分析。表 3 数据表明， $|b_1|<t_{0.05}\times s(b_1)$ ，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。说明考察期内本批候选物短期稳定性良好。

表 3 候选物短期稳定性检验结果

Tab.3 Short-term stability test results of the candidates

样品编号	温度	项目	Ag [*]	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
HEYY-G1	60 ℃	平均值/10 ⁻⁹	45.3	278	284	284	12.3	2.43	5.56	85.2
		RSD/%	0.727	1.05	1.25	1.16	1.03	3.07	1.1	0.846
		<i>b</i> ₁	-0.0406	0.295	0.478	0.377	-0.0101	0.0114	-0.0014	0.0951
		<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.124	1.26	1.2	1.32	0.0596	0.019	0.0322	0.25
	-20 ℃	平均值/10 ⁻⁹	45	275	284	283	12.4	2.44	5.54	84.7
		RSD/%	0.517	1.96	1.17	1.22	0.801	3.35	1.2	1.28
		<i>b</i> ₁	-0.00882	0.855	0.4	0.438	0.0148	0.0119	0.00192	0.0712
		<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.121	1.19	1.27	1.25	0.0276	0.0235	0.0347	0.529
HEYY-H2	60 ℃	平均值/10 ⁻⁹	12.2	352	542	543	19.6	3.18	8	144
		RSD/%	1.273	0.751	0.59	0.912	1.1	4.55	1.17	1.58
		<i>b</i> ₁	0.0237	0.196	0.359	-0.781	0.0206	0.0235	-0.00774	0.361
		<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.0396	1.27	1.29	1.13	0.0947	0.0278	0.0428	0.5
	-20 ℃	平均值/10 ⁻⁹	12.1	345	534	532	18.7	3.1	7.68	140
		RSD/%	0.627	1.34	0.521	0.731	0.706	1.71	1.28	1.02
		<i>b</i> ₁	-0.00751	-0.714	-0.427	0.634	0.00808	-0.00068	0.0124	0.149
		<i>t</i> _{0.05} × <i>s</i> (<i>b</i> ₁)	0.0329	1.14	0.699	0.734	0.0656	0.028	0.0358	0.603

2.2.2 长期稳定性

在两年时间内,对随机抽取 2(种)×5(瓶)共 10 瓶样品,依据“先密后疏”的原则,分 5 次分别取样对 8 个元素进行长期稳定性检验,每个时间点进行 5 次独立测定^[6]。按照《标准物质定值的通用原则及

统计学原理》的规定,用 F -检验进行显著性判断,从表 4 数据可知,2 个候选物的 $F_{\text{实测值}}$ 均低于理论临界值 $F_{0.05}(v_1, v_2)=2.87$ 要求, RSD 均小于 10%。说明在考察期内,黑色页岩贵金属成分含量检测结果均保持稳定,本批次候选物的长期稳定性良好。

表 4 候选物长期稳定性检验结果

Tab.4 Long-term stability test results of the candidates

样品编号	元素	Ag [*]	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
HSYY-G1	平均值/10 ⁻⁹	45.06	277	284	283	12.25	2.39	5.28	83.2
	$RSD/\%$	2.69	4.31	3.39	3.89	5.89	7.24	9.41	5.8
	$F_{\text{实测值}}$	2.64	2.52	2.82	2.83	2.13	2.44	2.38	2.71
	$F_{0.01}(v_1, v_2)$	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43
	$F_{0.05}(v_1, v_2)$	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87
HSYY-H2	平均值/10 ⁻⁹	12.02	350	535	536	18.5	3.12	8.15	143
	$RSD/\%$	4.84	3.86	4.56	4.39	6.84	8.58	7.14	5.88
	$F_{\text{实测值}}$	1.64	2.28	1.4	1.55	2.83	2.04	1.77	1.99
	$F_{0.01}(v_1, v_2)$	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43	4.43
	$F_{0.05}(v_1, v_2)$	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87

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 中国地质、有色等不同行业 12 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、有色金属西北矿产地质测试中心、贵研检测科技(云南)有限公司、中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心(成都)、云南省地质矿产勘察开发局中心实验室滇西测试所、东地质矿产勘查开发局第六地质大队、中国科学院广州地球化学研究所同位

素地球化学国家重点实验室、中国地质科学院矿产综合利用研究所/郑州所、河南省岩矿矿物测试中心(国土资源部贵金属分析重点实验室)、国土资源部南宁矿产资源监督检测中心、有色金属桂林矿产地质测试中心、中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室。

本次标准物质定值样品分解采用火试金、碱熔、密闭消解法等;测定方式为电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收分光光度法(AAS)、紫外可见分光光度法(COL)等,分所采用的定值方法,都是最经典的检测方法^[7-8]。具体定值方法如表 5 所列。

表 5 黑色页岩贵金属成分分析标准物质各元素定值方法

Tab.5 Composition and analysis method for the samples

元素	分解与富集方法 [*]	分析测定方法 ^{**}
Ag	FA _{Pb} , FA _x , DAF, DMAF, DAC	AAS, ICP-MS, ICP-AES
Au	FA _{Pb} , FA _x , DAF, DAC	AAS, ICP-MS
Pt	FA _{Pb} , FA _x , FA _s , DAC	AAS, ICP-MS, IDMS, COL
Pd	FA _{Pb} , FA _x , FA _s , DAC	AAS, ICP-MS, IDMS, COL
Rh	FU, FA _x , FA _s , DAC	ICP-MS, IDMS, POL
Ir	FU, FA _x , FA _s , DAC	ICP-MS, IDMS, POL
Ru	FU, FA _x , FA _s , DAC	ICP-MS, IDMS, POL
Os	FU, FA _x , FA _s , DAC	ICP-MS, IDMS, POL

^{*} 分解与富集方法注: FA_{Pb}-铅试金, FA_x-锡试金, FA_s-铊试金, DAF-含氢氟酸的王水, DMAF-混合酸分解, DAC-密闭消解法, FU-碱熔。
^{**} 测定方法注: AAS-火焰原子吸收法, ICP-MS-电感耦合等离子质谱法, ICP-AES-电感耦合等离子体光谱法, IDMS-同位素稀释质谱法, COL-分光光度法, POL-示波极谱法, COL-催化比色法。

3.2 数据统计处理

对 12 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《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130-2006)^[9]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 200 组共 800 个定值数据。所有定值结果数据按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》中的规定，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。本次参与数据统计的原始数有 800 个，没有剔除离群数，参加统计的原始数据组 200 组，没有剔除离群数组。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，检验结果全部定值元素测试数据均为正态性分布。

3.3 标准值的认定

根据《一级标准物质技术规范》，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)^[10]。据此，本次研制的 2 个黑色页岩贵金属成分分析标准物质的平均值数据均为正态分布，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。根据《标准物质定值的通用原则及统计学原理》的规定，本项目研制黑色页岩贵金属成分分析标准物质的不确定度(u_{CRM})的来源由 3 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_{ls})和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 3 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：

$$u_{CRM}=\sqrt{u_{bb}^2+u_{ss}^2+u_{ls}^2+u_B^2+u_{char}^2}$$
 (1)

本批次黑色页岩贵金属成分分析标准物质的不确定度统计计算结果见表 6。由表 6 可知，参与标准物质不确定度统计的 u_{bb} 、 u_{ls} 和 u_{char} ，以及合成标准不确定度(u_{CRM})计算科学、准确。

表 6 贵金属元素不确定度估算表(k=2)

Tab.6 Uncertainty estimation of precious metals (k=2)									/10 ⁻⁹
样品编号	统计项目	Ag*	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
HSYY-G1	u_{char}	0.615	5.89	5.91	5.84	0.315	0.0836	0.237	2.51
	u_{ls}	0.402	4.09	4.14	4.3	0.194	0.0763	0.113	1.72
	u_{bb}	0.563	4.74	4.66	4.71	0.213	0.0883	0.123	2.14
	u_{char}	0.556	4.98	5.03	4.04	0.22	0.0739	0.0914	2.16
	u_B	0.398	4.74	3.38	4.39	0.673	0.198	0.333	3.49
	u_{CRM}	1.16	11.1	10.6	10.6	0.827	0.256	0.451	5.54
	$u_{扩展}$	2.32	22.2	21.2	21.2	1.66	0.512	0.902	11.1
	认定值	45.2	278	286	285	12.3	2.5	5.2	81
HSYY-H2	u_{char}	0.198	6.22	6.66	7.43	0.675	0.113	0.214	3.48
	u_{ls}	0.129	4.13	4.23	3.66	0.309	0.0913	0.139	1.97
	u_{bb}	0.159	5.88	5.45	5.62	0.426	0.108	0.178	2.72
	u_{char}	0.153	5.58	7.64	6.77	0.626	0.0865	0.162	2.75
	u_B	0.237	4.84	3.16	3.72	1.25	0.232	0.639	5.07
	u_{CRM}	0.401	12.1	12.7	12.7	1.64	0.307	0.729	7.53
	$u_{扩展}$	0.802	24.2	25.4	25.4	3.28	0.614	1.46	15.1
	认定值	12	348	531	530	19.6	3.1	8	138

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}): $U_{\text{CRM}}=k\times u_{\text{CRM}}$ 。式中: 包含因子 k 取值 2。最终 u_{CRM} 值数字修约采用“只进不舍”规则, 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:

$$S=\Delta/k \tag{2}$$

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, $k=1.96$ 。

表 7 黑色页岩贵金属成分分析标准物质的标准值和不确定度

Tab.7 Standard values and uncertainty of reference materials for the analysis of precious metals in black shale /10⁻⁹

样品编号	Ag*	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
HSYY-G1	45.2±2.4	278±23	286±22	285±22	12.3±1.7	2.5±0.6	5.2±1	81±12
HSYY-H2	12±0.9	348±25	531±26	530±26	19.6±3.3	3.1±0.7	8±1.5	138±16

3.5 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, 黑色页岩贵金属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) 黑色页岩贵金属成分分析标准物质的研制采用了先进的仪器设备。5) 在定值过程中, 根据黑色页岩中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》中对贵金属元素质量控制的要求。

4 结论

本文研制的黑色页岩贵金属成分分析标准物质经候选物的加工、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, 所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。通过国内 12 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, 确定黑色页岩贵金属元素含量

本次标准物质属于超痕量成份, 尤其铍、铋、钷、钆含量很低, 不管是常规设备还是大型仪器, 测定时都在接近检出限部分, 所以最主要的误差是测定误差, 样品称量、定容、样品溶解误差可以忽略不计, 本批次标准物质定值成分都采用 4 种以上不同方法进行定值, B 类不确定度可忽略不计。由于测定误差不易估算, 因此采用实际测量方式估算其误差。通过实际测量, 计算出测定极差, 再按照公式估算出不确定度 S 。黑色页岩贵金属元素的标准值及扩展不确定度见表 7。

及不确定度。

黑色页岩贵金属成分分析标准物质已被批准为国家一级标准物质(GBW07736 和 GBW07737), 该标准物质的研制, 不仅丰富了中国地质矿产成分分析标准物质系列, 还为黑色页岩贵金属成分检验的量值溯源、方法研究和质量控制等提供参考和借鉴, 为黑色页岩的地质勘探评价、综合利用研究和实验测试质量保证等提供技术支撑。

参考文献:

[1] 郝海英, 户赫龙, 于文军, 等. 贵金属功能材料发展现状及趋势[J]. 贵金属, 2019, 40(S1): 52-57.
HAO H Y, HU H L, YU W J, et al. The development status and trends of precious metal functional materials[J]. Precious Metals, 2019, 40 (S1): 52-57.

[2] 周姣花, 周晶, 牛睿, 等. 重砂分级-扫描电镜-能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 649-659.
ZHOU J H, ZHOU J, NIU R, et al. Study on the occurrence status of precious metal elements in the black shale of Zhangjiajie, Hunan Province using techniques such as heavy sand classification, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy[J]. Rock and Mineral Testing, 2019, 38 (6): 649-659.