

地科院科研报告 090062

超基性岩标准物质中痕量 元素的分析定值

地矿部西安地质矿产研究所
陕西省地矿局西安测试中心
甘肃省地矿局中心实验室
地矿部岩矿测试技术研究所
一九八六年七月三十日

超基性岩标准物质中痕量 元素的分析定值

1984年元月—1986年4月

项目负责单位:

地矿部西安地质矿产研究所(组长单位)
陕西省地矿局西安测试中心(付组长单位)
甘肃省地矿局中心实验室(付组长单位)
地矿部岩矿测试技术研究所(付组长单位)

项目参加单位:

青海省地质中心实验室
新疆地矿局实验测试研究中心
辽宁省地质实验研究中心
吉林省地质实验研究中心
江苏省地矿局中心实验室
浙江省地质测试中心
湖北省地矿局实验研究中心
湖南省地质实验研究中心
广东省地矿局中心实验室
广西地质矿产测试研究中心
云南省地矿局测试中心
成都地质学院
中国原子能科学研究院

报告编写单位:

地矿部西安地质矿产研究所

报告编写人:

谢立荣 杨丽华 郭炳北 钟世洵 凌进中

项目领导小组: 凌进中 许大兴 陈永兴 沈慧君

项目负责人: 凌进中 沈慧君 陈永兴 谢立荣 王曼雪 宋淑云

地矿部西安地质矿产研究所负责人:

李先祥

提交报告时间: 一九八六年四月

《超基性岩标准物质中痕量元素 分析定值》的研究报告

超基性岩与许多重要的矿产有密切关系。我国超基性岩主要产于古生代以来的各期地槽褶皱带中，其中镁质超基性岩约占我国超基性岩总面积的90%。DZΣ—1和DZΣ—2两个标准物质均属地槽褶皱区的镁质超基性岩，故样品的代表性是十分理想的。

这两个样品虽然已被国家计量局批准为我国首批国家一级标准物质，但因历史条件的限制，原定值的组份仅为26个，其中定为标准值的组份24个，定为参考值的组份2个。尽管定值的组份中也包括了近10个痕量元素，然而毕竟太少，远不能满足今天痕量分析的实际需要。

DZΣ—1和DZΣ—2是目前我国仅有的两个超基性岩标准物质。在国际标准物质目录上，象这样典型的且有广泛代表性的超基性岩标准物质也寥寥无几。为了使这两个标准物质在岩矿测试和地质研究工作中充分发挥作用，为了使我国的硅酸盐标准物质系列更为完整，为了加强国际之间标准物质的交换和学术交流，以“超基性岩标准物质中痕量元素的分析定值”作为研究工作的选题，无疑是很有价值的。

中国地质科学院鉴于该项研究工作的立题依据是如此充分，故于1983年9月着手组织此项目的研究，并于1984年元月召集该项目的参加单位西安地质矿产研究所、陕西省地矿局西安测试中心、甘肃省地矿局中心实验室、岩矿测试技术研究所，青海省地质中心实验室、新疆地矿局实验测试研究中心、辽宁省地质实验研究中心、吉林省地质实验研究中心、江苏省地矿局中心实验室、浙江省地质测试中心，湖北省地矿局实验研究中心、湖南省地质实验研究中心、广东省地矿局中心实验室、广西地质矿产测试研究中心和云南省地矿局测试中心等15个研究所和实验室在京召开了“超基性岩标准物质中痕量元素分析定值协调会”，正式安排了此项研究工作，并列入部科技项目。其后成都地质学院也参加了该项目的研究，中国原子能科学研究院参加了稀土元素的分析定值。

在地矿部科技司和北京综合岩矿测试中心的领导和支持下，十七个单位近200名科技人员经过两年的努力，取得了如下成果：

1. 提交了46个痕量元素的分析值。根据项目参加单位共同商定的数据定值原则和由西安地质矿产研究所、陕西省地矿局西安测试中心、甘肃省地矿局中心实验室组成的数据处理小组进行统计处理的结果，建议Ag、As、Au、B、Ba、Cu、F、Ga、Ge、Hg、Li、Pb、Sc、Sr和Zn以及稀土元素Ce、Dy、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Sm、Tb、Yb和DZΣ—1的Tm定为标准值；Br、Cd、Sb以及稀土元素Er、Pr、Y和DZΣ—2的Tm定为参考值；Bi、Cs、I、In、Nb、Se、Sn、Ta、Te、Th、Tl、U和Zr因数据过于分散或数据太少而暂不定值。这样，连同原已定值的26个组份，总共这两个标准物质已有72个元素的分析数据，其中可定为标准

值的组份DZΣ—1为51个, DZΣ—2为50个; 可定为参考值的组份DZΣ—1和DZΣ—2分别为8个和9个; 另有13个组份给出端值范围暂不定值。值得指出的是这两个样品由于具有下列痕量元素的分析数据而显得十分宝贵:

(1) 总量仅为1微克/克左右的各个稀土元素分量的分析数据齐全。能够将含量如此之低的稀土分量数据全部报出者, 在国际上也是屈指可数的。

(2) 八个贵金属元素全部定值。六个铂族元素的标准值早在1979年已经公布, 这次又增加了金、银两个元素的标准值。

(3) 卤族元素氟、氯、溴和碘的分析结果均已给出, 碘因测试数据少尚未达到定值要求, 但在标准物质中, 具有全部卤族元素分析结果的尚属少见。

(4) 提供了部份稀有、稀散元素的分析值。

2. 在痕量元素的分析测试过程中, 形成了一套原理不同但可以互相验证的超基性岩痕量元素分析方法。众所周知, 超基性岩中的痕量元素因含量甚微, 再加上样品难以分解, 故测试难度颇大。值得欣喜的是参加本项研究工作的全体人员, 充分发挥了各自的技术特长和优势, 将完善的分离富集手段与灵敏的测试方法相结合, 在不到两年的时间内, 提供了超基性岩石中四十余个痕量元素的分析方法。方法的准确度和精密度不仅已为大量的分析数据所证实, 而且也从不同原理的分析方法之间的相互验证中得到了确认。诚然, 这些方法是建立在我国多年来痕量分析的工作基础上的, 然而这决不是简单的重复, 而是原有痕量分析方法的发展、扩充。超基性岩标准物质工作会议决定最终研究报告由西安地质矿产研究所负责编写。超基性岩标准物质中痕量元素的分析方法由岩矿测试技术研究所汇集后与化探标准物质分析方法一起汇编, 故本研究报告将不包括这部分内容。

综上所述, 本研究项目的完成决非仅为这两个一级标准物质增加若干个痕量元素的分析数据, 而是作为标准物质在超基性岩的量值传递以及方法验证中的作用大为扩展了。不少痕量元素的数据确系当前岩矿分析所急需。此外, 这项研究工作的学术价值应当肯定, 它不仅体现了我国现有的岩矿测试水平, 而且表明, 在研制地质标准物质的工作中, 我国的岩矿测试队伍已经具备了测试超痕量元素的实力。当然, 这两个标准物质中数十个痕量元素的定值其意义决非只局限于岩矿测试领域, 它无疑会给地质研究工作提供许多重要信息。

一、样品的稳定性与均匀性

稳定性和均匀性是标准物质的重要特性。DZΣ—1和DZΣ—2两个样品早在1976年进行破碎加工时, 就已进行筛分试验, 其粒度小于200筛目的占样品总重量的98%以上^[1]。鉴于样品的粒度过细, 其保存过程中各组份的含量是否会发生变化, 即样品的稳定性如何, 无疑是必须考虑的问题。为此, 西安地质矿产研究所在本项目开展之前, 于1983年底按国家计量局的有关规定, 请岩矿测试技术研究所对两个样品的稳定性进行检查。每个样品随机取样3瓶, 测定SiO₂、NiO、CO₂和H₂O+四个组份。其1984年报出的结果与1979年颁布的标准值十分吻合(见表1)。可见样品在保存数年之后, 组份含量未发现有可察觉的变化, 样品是稳定的。

表 1 样品的稳定性

分析组份	样 品	标准值% (1979发布)	测定值% (1984年)
SiO ₂	DZΣ-1	34.34	34.42
	DZΣ-2	37.75	37.63
NiO	DZΣ-1	0.32	0.32
	DZΣ-2	0.30	0.31
CO ₂ *	DZΣ-1	0.58	0.58
	DZΣ-2	1.66	1.65
H ₂ O*	DZΣ-1	14.17	14.31
	DZΣ-2	12.69	12.66

* CO₂分析结果系武汉地质学院北京研究生部化学分析室提供

样品的均匀性早在1976年就进行过严格的检查^[1]。在1979年对这两个标准物质中26个常量、微量和痕量组份定值时所得到的大量分析数据也完全证明了样品的均匀性是可信的。故在本项目开展之前,参加单位一致同意不再进行均匀性检查。考虑到样品长期储存以及运输等过程中可能因重力分异而引起样品不够均匀,规定了每个单位在测试工作开展之前必须对取样测试的各瓶样品重新混匀。

在本项研究工作接近尾声的时候,为了进一步确认样品的均匀性,西安地质矿产研究所又对储存的各箱样品进行随机取样,共取样12瓶,每瓶取样两份,作平行测定,检查了SiO₂、TFe₂O₃、NiO和Ru四个组份。这12瓶将其编为顺序号1—12,结果列于表2—3。

根据一级标准物质技术规范对样品均匀性的检查推荐的统计模式为F值检验,本报告采用单因素方差分析法求得了F计算值,选择5%风险水平,查表^[2]得F表列值。结果F计算值均小于F表列值。

因此,无论是同一瓶号中取样或是从不同瓶号中取样,得到的数据相当一致,两者均无显著性差异;由同一瓶号样品取样得到的分析数据原则上讲其精密度应比不同瓶号中取样得到的分析数据更好些,即F计算值应等于或略大于1。但表2—3中有的F计算值接近或小于1。其原因是分析方法本身的波动和分析时的随机误差引起了分析数据的微小差异,从分析数据看,不同瓶号之间的样品和同一瓶样品之间并不存在显著差异。即样品的均匀性是可信的。

这次33个定值元素的大量分析数据也足以证明样品是均匀的。

二、痕量元素的测试

标准物质的分析测试是标准物质研制的中心环节。根据超基性岩石中各种痕量元素的丰

表2—DZΣ—1

均匀性查检结果 (n=24)

瓶顺序号	测 定 组 份							
	SiO ₂ %		TF ₂ O ₃ %		NiO%		Ru	g/t
1	34.21	34.22	6.88	6.79	0.321	0.323	0.0100	0.0098
2	34.21	34.29	6.79	6.88	0.321	0.323	0.0098	0.0101
3	34.16	34.25	6.88	6.88	0.325	0.317	0.0099	0.0098
4	34.27	34.19	6.86	6.84	0.319	0.317	0.0100	0.0100
5	34.21	34.21	6.84	6.84	0.315	0.325	0.0102	0.0102
6	34.23	34.16	6.84	6.79	0.318	0.319	0.0101	0.0100
7	34.33	34.29	6.86	6.88	0.315	0.317	0.0100	0.0101
8	34.25	34.24	6.84	6.88	0.314	0.314	0.0101	0.0098
9	34.27	34.33	6.88	6.84	0.314	0.319	0.0098	0.0102
10	34.29	34.27	6.89	6.85	0.319	0.313	0.0102	0.0101
11	34.29	34.16	6.88	6.88	0.313	0.321	0.0102	0.0098
12	34.29	34.22	6.86	6.84	0.321	0.313	0.0100	0.0098
平均值 $\bar{X}$ %	34.24		6.85		0.318		0.0100(g/t)	
标准偏差	0.0500		0.0303		0.0038		0.00015	
相对标准偏差 RSD(%)	0.146		0.443		1.195		1.500	
标准值(%) (1979)	34.34		6.90		0.32		0.010	
F计算值	1.2598		0.7784		0.8629		0.8094	
表列值	2.69		2.69		2.69		2.69	

度和其地质意义以及现有的测试水平,项目参加单位共同商定以Ag、As、Au、B、Ba、Bi、Br、Cd、Cu、F、Ga、Ge、Hg、Li、Sb、Sc、Sr、Pb和Zn等19个元素作为测试的基本组份,建议有条件的实验室增加稀土元素的测试,项目参加单位还可根据各自的优势对测试元素作相应的变动。

标准物质测试的技术要求,基本上按“第二批地球化学标准参考样分析测试工作细则”执行。每一元素的每种分析方法必须提供3个以上的重复测试数据和相应的平均值。对测试数据的有效数字作了明确规定(表4)。

分析数据位数超过规定者,按四舍六入五单双的法则修约。

近年来,随着测试技术的不断更新和发展,为痕量元素的分析提供了有利条件,我国在痕量元素的测试中已积累了丰富的经验。但超基性岩标准物质中痕量元素的分析具有以下特殊性:

1. 样品不易分解。因超基性岩中含有铬尖晶石等难溶矿物而使其分解远比一般的硅酸盐岩石困难。有些痕量元素可能以类质同象进入铬尖晶石等矿物的晶格。故样品分解不完全势

表3 DZΣ-2均匀性检查结果 (n=24)

瓶顺序号	测 定 组 份							
	SiO ₂ %		TF ₂ O ₃ %		NiO%		Ru g/t	
1	37.58	37.67	7.04	7.08	0.297	0.298	0.0093	0.0089
2	37.77	37.64	7.07	7.10	0.302	0.301	0.0096	0.0087
3	37.58	37.62	7.06	7.07	0.296	0.300	0.0091	0.0090
4	37.67	37.67	7.04	7.08	0.296	0.290	0.0089	0.0087
5	37.58	37.58	7.07	7.04	0.299	0.292	0.0087	0.0088
6	37.53	37.62	7.06	7.05	0.298	0.299	0.0085	0.0090
7	37.67	37.53	7.06	7.09	0.296	0.299	0.0087	0.0093
8	37.58	37.53	7.08	7.06	0.298	0.290	0.0090	0.0087
9	37.62	37.67	7.05	7.08	0.295	0.296	0.0087	0.0090
10	37.62	37.67	7.10	7.07	0.297	0.296	0.0088	0.0093
11	37.67	37.72	7.08	7.05	0.296	0.296	0.0090	0.0087
12	37.62	37.53	7.07	7.07	0.297	0.294	0.0089	0.0093
平均值 $\bar{x}$ %	37.62		7.07		0.297		0.0089 (g/t)	
标准偏差S	0.0628		0.0173		0.0030		0.00021	
相对标准偏差RSD(%)	0.167		0.245		1.010		2.360	
标准值% (1979)	37.75		7.04		0.30		0.009	
F计算值	1.6409		0.5336		1.2747		0.5566	
F表列值	2.69		2.69		2.69		2.69	

表4 分析数据的有效数字

含量(微克/克)	报出数据的表示形式(微克/克)
> 10	××.×
1—10	×.×
0.1—1	0.××
0.01—0.1	0.0××
< 0.01	0.00××

必使某些元素的分析结果偏低。一般说,采用过氧化钠等强氧化性的碱性熔剂不难使样品分解完全,但熔剂本身含有的杂质以及熔样引起的坩埚材料的侵蚀均可造成某些元素的测定失败,大量的盐类又给许多元素的分析带来困难。采用氢氟酸—硝酸—盐酸—高氯酸等作溶剂,长时间加热溶样对溶样器皿的腐蚀和溶剂引入的杂质均是应当重视的问题。

2. 微量元素含量甚微, 在定值的33个元素中DZΣ—1有22个元素小于1微克/克, 占67%; DZΣ—2有23个元素小于1微克/克, 占70%。这就给分析工作带来以下两方面的问题, 一是有些分析方法的灵敏度达不到测试要求, 故必须采用有效的分离富集手段。二是元素含量太低, 空白值对分析结果的影响十分严重。故必须注意避免器皿的污染和试剂的纯度、蒸馏水的质量以及标准溶液稀释液保存时间等问题。

3. 根据超基性岩组成的特点: 镁含量高, 又含铬, 故应对基体的影响和干扰元素的分离予以重视和考虑。

由于上述原因给这两个标准物质的分析测试工作带来一定困难。但经过参加测试单位的共同努力, 充分发挥了各自的技术优势, 针对超基性岩的特点, 采取了相应的措施, 应用了多种预富集技术如溶剂萃取、反萃取、离子交换、反相色谱、活性炭吸附、巯基棉吸附以及各种测试技术, 提高了测试的灵敏度和选择性, 使此项研究工作取得了超过预期的成果。

测试中, 应用了各种新的测试技术如等离子光谱、中子活化、火花源质谱、X—荧光光谱、极谱、原子吸收光谱(包括火焰、无火焰和氢化物)、火焰光度、原子荧光光谱、离子选择性电极、发射光谱、离子色谱和光度分析等, 使微量元素分析方法有了新的进展, 这些方法互相补充, 互相验证, 形成了一套较为完整的超基性岩微量元素分析方法。

现将参加这两个标准物质微量元素测试的各单位代号以及每个元素所采用的分析方法和提供方法的单位分别列于表5和表6, 需要说明的是表5只列出了测试方法的名称, 同一类方法中操作细节不尽相同。

表5 参加测试单位的名称和代号

单位代号	单位名称	单位代号	单位名称
1	地矿部西安地质矿产研究所	10	湖北省地矿局实验研究中心
2	地矿部岩矿测试技术研究所	11	湖南省地质实验研究中心
3	甘肃省地矿局中心实验室	12	广东省地矿局中心实验室
4	陕西省地矿局西安测试中心	13	广西地质矿产测试研究中心
5	青海省地质中心实验室	14	成都地质学院
6	辽宁省地质实验研究中心	15	云南省地矿局测试中心
7	吉林省地质实验研究中心	16	新疆地矿局实验测试研究中心
8	江苏省地矿局中心实验室	17	中国原子能科学研究院
9	浙江省地质测试中心		

用于两个超基性岩标准物质微量元素测试的各类分析方法所占的比例见表7。

• AAS原子吸收光谱法; AAN无火焰原子吸收光谱法; AAH氢化物原子吸收光谱法; AA火焰原子吸收光谱法; AF原子荧光光谱法; ICP等离子光谱法; COL比色法; NA中子活化法; SM火花源质谱法; POL极谱法; ES发射光谱法; ISE离子选择性电极法; XRF X—荧光光谱法; FP火焰光度法; IC离子色谱法。

表6 超基性岩标准物质痕量元素测试单位所采用分析方法的统计

元 素	分 析 方 法	单 位 代 号
Ag	无火焰原子吸收法	酸溶 1 2 5 8 11 12 13 15
	原子吸收光谱法	酸溶 8 4
	发射光谱法	6 10
As	原子荧光法	酸溶 1 2 3 4 6 7 8 9
	比色法	酸溶 1 2 13
	比色法	酸溶 12
	氢化物法原子吸收光谱	碱熔 5
	无火焰原子吸收法	酸溶 6
	中子活化法	酸溶 14
Au	催化比色法	酸溶 1
	化学光谱法	酸溶 1 12 3 4 7 15
	无火焰原子吸收法	酸溶 2 6 8 9
	阳极溶出极谱法	酸碱溶 2
	等离子光谱法	酸溶 10
	中子活化法	14
B	比色法	碱熔 1 2 4 5 6 7 10 16
	发射光谱法	2 6 10
	等离子光谱法	6 15
Ba	无火焰原子吸收法	酸溶 1 2 5 11 (碱熔)
	等离子光谱法	酸溶 2 6 7 10 13 16
	等离子光谱法	酸碱溶 10
	中子活化法	14
Bi	原子荧光法	酸溶 1 2 3 4 6
	无火焰原子吸收法	酸溶 11
	加罩电极光谱法	15
Br	比色法	酸溶 1
		碱熔 2 3
		热解 12
	离子色谱法	10
	中子活化法	14

续表6—I

Cd	无火焰原子吸收法	酸溶	1 2 11 12
	原子吸收光谱法	酸溶	3 4 11
	等离子光谱法	酸溶	10
	加罩电极光谱法		15
Cs	原子吸收光谱法	酸溶	12 3 9
	火焰光度法	酸溶	3 13
	中子活化法		14
Cs	极谱法	酸溶	1 2 4 6
	原子吸收光谱法	酸溶	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 15
	比色法	酸溶	2
	等离子光谱法	酸溶	7 10 13
	无火焰原子吸收法	酸溶	9
	×-荧光光谱法	酸溶	11
F	离子选择性电极法	碱熔	1 4 5 6 7 9 10 11 12 13 15 16
	比色法	碱熔	2 6
Ga	比色法	酸溶	1 2 8
	比色法	碱熔	4 6 7 10 11 12
	无火焰原子吸收法	酸溶	2 5
	极谱法	酸溶	8
	发射光谱法		6
	加罩电极光谱法		15
Ge	比色法	酸溶	1 2 7 13
	无火焰原子吸收法	酸溶	2 5 11
	极谱法	酸溶	3 6
	加罩电极光谱法		15
Hg	原子吸收光谱法	酸溶	2 6 8 9 11
	原子荧光法	酸溶	2 3 4 6 7
I	容量法	碱熔	2
	极谱法	热解	9
	比色法	烧灼	10
	离子选择性电极法	碱熔	13

In	无火焰原子吸收法	酸溶	2
Li	火焰分光光度法	酸溶	1 11 13
	原子吸收光谱法	酸溶	2 3 5 6 7 9 10 12 16
	等离子光谱法	酸溶	2
Nb	极谱法	碱酸溶	11
Pb	极谱法	酸溶	1 2 4 10 13
	无火焰原子吸收法	酸溶	2 9
	原子吸收光谱法	酸溶	3 4 5 7 8 10 11
Sb	原子荧光法	酸溶	1 2 3 6
	比色法	酸溶	2 11
	中子活化法		14
	加罩电极光谱法		15
Sc	比色法	碱熔	1
	极谱法	碱熔	7
	等离子光谱法	酸溶	2 6 10 13
	中子活化法		2 14
	电弧浓缩光谱法		15
Se	极谱法	酸溶	2 7 12 13
	诱导比色法	酸溶	2
	氢化物原子吸收光谱法	酸溶	4
Sn	极谱法	碱熔	2
	发射光谱法		11
Sb	无火焰原子吸收法	酸溶	1 2 5 11
	等离子光谱法	酸溶	1 2 6 7 10 13 16
	发射光谱法		12
	X 荧光光谱法		7 15
Tr	中子活化法		14
Te	极谱法	酸溶	2 7 11 12
	诱导比色法	酸溶	2
	氢化物原子吸收光谱法	酸溶	4

续表6—II

Th	比色法 中子活化法	碱 溶	6 11 14
Tl	无火焰原子吸收法	酸 溶	2 11
U	比色法 极谱法 中子活化法		6 11 14
Zn	原子吸收光谱法	酸 溶	1 2 3 4 5 6 8 9 10 11 12 15 16
	等离子光谱法	碱 溶	2 10 13
	极谱法		6
	X-荧光光谱法		7 11
	中子活化法		14
Zr	极谱法	碱 溶	11
稀土元素	分 析 方 法		单 位 代 号
Ce	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	极谱法	碱 溶	2
	火花质谱法		2
Dy	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
	极谱法	碱 溶	2
Er	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
Eu	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	比色法	碱 溶	2
Gd	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	17
	极谱法	碱 溶	2
Ho	等离子光谱法	碱 溶	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	14 17

续表6 IV

La	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	极谱法	碱 熔	2
	火花源质谱法		2
Lu	等离子光谱法	碱 熔	2 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
Nd	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	极谱法	碱 熔	2
Pr	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	极谱法	碱 熔	2
Sm	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	极谱法	碱 熔	2
Tb	等离子光谱法	碱 熔	2 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17
	极谱法	碱 熔	2
Tm	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	14 17
Y	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	极谱法	碱 熔	2
Yb	等离子光谱法	碱 熔	2 6 10
	中子活化法	酸 溶	2 14 17

从各类分析方法的统计中可以看出：原子吸收光谱法应用最为广泛，是许多元素的主要测试方法；解决了痕量、超痕量的Ag、Au、Ga、Ge、Sc、Cd、Sr、Ba等元素的分析测试。原子荧光法解决了超痕量的As、Sb、Bi、Hg等元素的分析测试。

其次是等离子光谱除应用于Au、B、Ba、Cd、Cu、Sc、Sr、Zn等元素的测试以外，在超痕量稀土元素的分析测试中发挥了其优势，在原方法基础上加大取样，采用了预富集和内标法，提高了测定的灵敏度。从湖北、辽宁、测试所等单位采用此法所测得的稀土元素的分析数据来看是相当一致的，与中子活化，火花源质谱等方法的分析结果十分吻合。此外等离

表 7

各类分值方法所占的百分比

分 析 方 法 *	百 分 率 %
AAS(AAN, AAI, AA, AF)	32.8
ICP	27.2
COL	12.1
NA+SM	9.0
POL	7.1
ES	5.0
ISE	3.7
XRF、FP、IC及其它	3.1

子光谱法可以测出全部稀土分量。

中子活化,火花源质谱等在这次标准物质定值中也发挥了重要的作用,它们不仅提供了许多宝贵的数据,而且与一些较为常见的分析方法相互验证,特别是为稀土元素的定值创造了有利条件。

比色、极谱、发射光谱、离子选择性电极等这些较为常用的分析手段在标准物质的测试中仍被大量采用。精密的化学分析和灵敏的仪器分析相结合是痕量元素分析的有效途径。也反映了我国痕量元素分析的特色和水平。

三、数据处理及定值

常量元素的分析测试技术已经相当成熟,有经典可靠的分析方法,故标准物质测试所得到的分析数据大体呈正态分布,可以用严格的统计学方法处理,而痕量元素分析是近年来随着地质研究工作的深入,对岩石矿物的成因、矿床评价、矿产综合利用、元素分布、迁移理论和同位素地质等地球科学理论的日益深化,特别是随着区域化探扫面工作的全面开展而蓬勃兴起的一个新的分析研究领域。由于地质样品组成复杂,痕量元素含量甚微而且测试项目繁多,测试方法因受灵敏度的限制而常需增加富集分离的步骤,故引入误差的因素远较常量分析要多,因此造成数据较为离散,数据的分布较为复杂。痕量元素的数据分布有的呈正态或近似正态分布,有的是对数正态或近似对数正态分布,少数呈偏斜分布,甚至个别呈无规律的分布,这就给数据处理带来了许多实际困难。针对这一情况,我们研究了数据的分布模式,采用了以下的数据处理的原则和方法。

(一) 数据统计处理的原则

1. 按规定每种分析方法必须提供三个以上的分析数据,不足三个的数据不参加统计(稀土元素除外),凡报“O”或不确定值的数据也不参加统计。

2. 除稀土元素外,凡参加数据统计处理的数据数 n 一个实验室一种分析方法多次测定的

平均值作为一个统计单位)应在6个以上(包含6个)不足6个者,只作统计而不进行数据处理。

3. 稀土元素数据全部保留。

(二) 数据处理方法

本项研究工作共测试了46个痕量元素,得到了3668个分析数据。

除Bi、Cs、I、In、Nb、Se、Sn、Ta、Te、Th、Tl、U和Zr13个元素外,共有33个元素的分析数据参加了统计处理。

数据处理,首先是对异常值的判别和处理。这是决定数据的取舍和确定最佳值的关键问题。

尽管在标准物质测试中所采用的分析方法一般是经过认真挑选的、准确可靠的,而且也采取了一系列保证质量的措施和规定,但由于各种原因,测量误差总是难以避免的,有时在一组测量数据中可能出现一个或几个测量结果比其余结果大得多或小得多,对于这样的数据不能轻易地舍去,首先应从分析方法上找原因,分析方法应包括样品的预处理、干扰元素的消除及采用的测试手段等,应对分析过程的每一步骤、每一细节进行审查,特别要注意剔除那些使样品分解不完全及有明显干扰等问题的分析方法所提供的数据。如果不能从实验的过程中判别其出现的原因时,则可用统计学方法来判别。

判别和处理异常值的方法有很多种,最常用的方法有Grubbs法、Dixon法、三、二、一倍标准偏差法,选用那一种方法要根据数据的实际情况,这几种方法对某一组分析数据剔除的异常值有时会不一致。

对于超基性岩标准物质DZΣ—1、DZΣ—2中痕量元素的分析数据采用Grubbs法判别和处理异常值。

现将定值元素参加统计处理的数据即各测试单位用一种分析方法得到的平均值、测定次数以及所确定的标准值、参考值、标准偏差、变异系数等列于表8(表中打*号的数据是表示用Grubbs法剔除的异常值)

(三) 数据处理步骤和结果

本研究报告的全部数据统计处理均在CTW—300型电子计算机上完成*,其步骤是:

1. 将参加统计处理的全部数据输入计算机内,计算机即按已编好的程序,将数据由小到大的顺序排列,并求出算术平均值、几何平均值、中位值、众值、选择平均值、最大值、最小值、标准偏差和变异系数等各种参数;

2. 分别用Grubbs法、Dixon法、二倍标准偏差法(简称2s法)检验异常值;

3. 将剔除异常值后的数据重新计算上述各种参数。

现将除稀土元素以外的18个定值元素的数据处理结果列于表9。

*由西安地矿所四室刘亚非同志编程序,赵新通、苏志平同志上机计算。

表8-1

表 8 定值元素参加统计处理的数据

表8-2

银 数据表

神 数据表

DZE-1				DZE-2			
实验室	方 法	平均值 微克/克	测定数	实验室	方 法	平均值 微克/克	测定数
8	AAN	0.048	3	2	AAN	0.044	7
5	AAN	0.044	8	10	ES	0.030	4
2	AAN	0.037	7	12	AA	0.026	3
1	AAN	0.031	9	11	AAN	0.022	3
10	ES	0.027	4	13	AAN	0.020	5
12	AA	0.027	3	8	AAN	0.017	4
11	AAN	0.025	3	1	AAN	0.014	9
13	AAN	0.012	5	5	AAN	0.010	6
标准值 微克/克 0.031	标准偏差 0.0115	变异系数% 37.10	标准值 微克/克 0.023	标准偏差 0.0106	变异系数% 46.09		

DZE-1				DZE-2			
实验室	方 法	平均值 微克/克	测定数	实验室	方 法	平均值 微克/克	测定数
8	AF	2.6*	6	12	COL	1.8*	4
12	COL	2.5*	4	8	AF	1.7*	6
7	AF	1.5*	4	7	AF	0.88	5
4	AF	1.2	3	13	COL	0.85	4
3	AF	1.1	4	4	AF	0.63	3
13	COL	1.0	4	1	COL	0.53	3
1	AF	0.99	7	1	AF	0.45	4
14	NA	0.89	7	14	NA	0.41	7
9	AF	0.86	38	9	AF	0.35	34
5	AAH	0.83	3	6	AF	0.32	5
6	AF	0.68	5	2	COL	0.31	4
1	COL	0.66	3	5	AAH	0.28	3
2	AF	0.60	6	6	AAN	0.25	3
6	AAN	0.57	3	2	AF	0.24	5
2	COL	0.51	4	3	AF	0.15	4
标准值 微克/克 0.82	标准偏差 0.222	变异系数% 27.07	标准值 微克/克 0.43	标准偏差 0.229	变异系数% 53.26		

表8-3

表8-4

金 数据表

硼 数据表

DZE-1						DZE-2						DZE-1						DZE-2					
实验号	方法	平均值 微克/克	测定数	实验室	方法	平均值 微克/克	测定数	实验室	方法	平均值 微克/克	测定数	实验号	方法	平均值 微克/克	测定数	实验室	方法	平均值 微克/克	测定数	实验号	方法	平均值 微克/克	测定数
2	POL	0.0030*	4	10	ICP	0.0022*	3	12	ES	14.6*	3	12	ES	19.8*	3	12	ES	19.8*	3				
1	COL	0.0024	8	2	POL	0.0015	4	4	COL	7.5	4	15	ICP	12.3	3	15	ICP	12.3	3				
1	ES	0.0022	15	15	ES	0.0010	3	10	COL	7.5	4	4	COL	12.0	4	4	COL	12.0	4				
10	ICP	0.0021	3	1	ES	0.0007	15	6	COL	6.8	8	2	COL	11.8	4	2	COL	11.8	4				
15	ES	0.0017	3	7	ES	0.0007	5	6	ES	6.4	3	10	COL	11.2	4	10	COL	11.2	4				
9	AAN	0.0016	15	2	AAN	0.0005	3	2	COL	6.3	3	6	ES	11.0	3	6	ES	11.0	3				
7	ES	0.0013	5	8	AAN	0.0004	-	3	COL	6.3	5	10	ES	10.7	3	10	ES	10.7	3				
2	AAN	0.0011	3	1	COL	0.0003		16	COL	6.3	5	6	COL	9.7	9	6	COL	9.7	9				
6	AAN	0.0011	5	3	ES	0.0002	5	10	ES	6.1	3	1	COL	9.2	19	1	COL	9.2	19				
8	AAN	0.0011	5	6	AAN	0.0002	5	15	ICP	5.8	3	3	COL	9.0	5	3	COL	9.0	5				
4	ES	0.0010	3	14	NA	0.0002	4	5	COL	5.7	6	16	COL	9.0	5	16	COL	9.0	5				
12	ES	0.0010	4	9	AAN	0.0001	15	6	ICP	4.5	4	7	COL	8.7	4	7	COL	8.7	4				
14	NA	0.0009	7	13				7	COL	4.2	4	5	COL	8.4	5	5	COL	8.4	5				
3	ES	0.0009	5	14				1	COL	3.6	20	6	ICP	6.2	4	6	ICP	6.2	4				
标准值 微克/克 0.0014	标准偏差	0.0005	35.71	标准值 微克/克 0.0004	标准偏差	0.00029	72.50	标准值 微克/克 5.9	标准偏差	1.19	20.17	标准值 微克/克 9.9	标准偏差	1.75	17.63	标准值 微克/克 9.9	标准偏差	1.75	17.63				