

朱爱美, 石学法, 刘季花, 等. 太平洋富稀土深海沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 189–199. DOI: [10.15898/j.ykcs.202303130033](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303130033).

ZHU Aimei, SHI Xuefa, LIU Jihua, et al. Preparation of Reference Material for Deep-Sea Rare Earth-Enriched Sediments in the Pacific Ocean[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 189–199. DOI: [10.15898/j.ykcs.202303130033](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202303130033).

太平洋富稀土深海沉积物标准物质研制

朱爱美^{1,2,3,4}, 石学法^{1,2,3,4*}, 刘季花^{1,2,3,4}, 汪虹敏^{1,2,3}, 王小静^{1,2,3}, 白亚之^{1,2,3}, 崔菁菁^{1,2,3}

- (1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061;
2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237;
4. 山东省深海矿产资源开发重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 深海稀土被认为是继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后发现的第四种深海矿产资源, 以富含中-重稀土元素为显著特征。中国目前深海沉积物标准物质数量较少, 不成系列, 而且现有海洋沉积物标准物质中稀土元素总量最高为 475.9 $\mu\text{g/g}$, 远未达到富稀土深海沉积物中的稀土元素总量 ($>1000\mu\text{g/g}$)。目前国内外尚未有富稀土深海沉积物成分分析标准物质, 为满足深海稀土资源勘查需要, 本文报道了国家一级标准物质太平洋富稀土深海沉积物 (GBW07590) 研制过程。该标准物质候选物实物样品采集自 4300m 东南太平洋海底, 经过自然风干、粉碎、混匀和灭活加工制备后, 对沉积物成分进行均匀性和稳定性检验, 各成分统计结果显示样品具有良好的均匀性和稳定性。国内外 11 家实验室采用多种分析方法对该标准物质的 62 种成分进行定值, 确定各项成分的标准值和不确定度, 稀土总量达到 2103 $\mu\text{g/g}$ 。该标准物质的研制进一步丰富了国内外深海沉积物标准物质品类, 为科学研究、深海资源开发评价和地球化学分析测试等提供科技支撑。

关键词: 富稀土深海沉积物; 标准物质; 定值; 不确定度

要点:

- (1) 选取具有代表性的太平洋海域三个站位的表层沉积物作为候选物, 采用流化床式气流粉碎, 保证了标准物质候选物的粒度符合国家规范要求。
- (2) 对富稀土深海沉积物中主量、次量及痕量成分共 62 个成分含量进行定值, 基本涵盖了海洋沉积物化学成分分析所需的测试项目, 其中总稀土含量高达 2103 $\mu\text{g/g}$, 可为高稀土含量的样品测试提供标准依据。
- (3) 不确定度由均匀性、短期稳定性、长期稳定性、定值 A 类不确定度和定值 B 类不确定度各分量合成。

中图分类号: P618.7; O213.1

文献标识码: A

稀土元素矿物具有不同的晶体结构, 导致其具有独特的化学、物理、磁性和发光特性^[1]。众所周知, 稀土元素在充电电池、荧光材料、太阳能电池板等现代高技术领域扮演着重要的角色, 同时也广泛应用于电子、石油化工、冶金、机械、能源、轻工、环境保护、农业等领域, 对国民经济、国家安全和科技

发展具有重要的战略意义, 被誉为“工业维生素”和“工业味精”^[2], 是保障全球经济可持续发展和社会进步的关键性矿产资源。目前全球使用的稀土资源全部来自于陆地矿床, 且主要由一批大型、超大型稀土矿床供应^[3]。陆地稀土矿山大多以轻稀土为主, 中-重稀土相对稀缺^[4], 富稀土深海沉积物则富集

收稿日期: 2023-03-13; 修回日期: 2023-06-21; 接受日期: 2023-08-07

基金项目: 国际海域资源调查与开发“十三五”规划之深海稀土资源勘查项目“深海富稀土沉积物地球化学标样研制”(DY135-R2-1-03); 自然资源部第一海洋研究所基本科研业务费项目“深海富稀土标样研制”(2019Q02)

第一作者: 朱爱美, 博士, 高级工程师, 从事沉积物地球化学研究和标准物质研制工作。E-mail: zhuamei@fio.org.cn。

通信作者: 石学法, 博士, 研究员, 从事海洋沉积和海底成矿作用研究。E-mail: xfshi@fio.org.cn。

中-重稀土。据估算,仅太平洋深海沉积物中稀土资源量是陆地稀土储量的 800~1000 倍^[5-7],为稀土产业的发展提供了新机遇^[8],具有重大的经济价值和开发前景。

标准物质是计量体系的重要组成部分,是开展量值传递溯源的重要载体,也是国家重点战略资源,发挥着“测量砝码”的重要作用,广泛应用于测量评价、质量控制、量值溯源等方面。近年来,地质领域的标准物质研制报道^[9-13]日益增多,但是海底资源标准物质供给和研制方面存在明显不足^[14-18],特别是对于富稀土深海沉积物标准物质供给和研制还是空白。据杨丹等^[19]报道,中国目前已经研制了 11 种海洋沉积物成分分析标准物质,但深海沉积物标准物质仅有 3 个(GBW07313、GBW07315、GBW07316),均为二十世纪八九十年代研制,而且当前余量不多,基本消耗殆尽,已经无法满足目前海洋地质调查工作的需求。另一方面,对海洋沉积物标准物质的特性量值进行统计发现,GBW07313 中稀土元素含量最高为 475.9 $\mu\text{g/g}$,远低于深海富稀土沉积物中稀土含量(>1000 $\mu\text{g/g}$),这必然会引起分析测试结果的不确定性。

为满足当前深海稀土资源调查研究,掌握海底稀土矿产资源潜力以及海洋沉积物实验测试分析质量保证的需要,本文研制了太平洋深海富稀土沉积物成分分析标准物质(GBW07590),候选物采自东南太平洋,由 3 个样品混合制备而成。为避免使用其他碎样设备而带来的金属或非金属杂质的污染,研制时利用气流磨粉碎样品。按照国家计量技术规范《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017),邀请国内外 11 家有定值经验的实验室对 62 种成分采用多种测试方法协同定值,对原始数据进行统计处理,最终确定标准值及不确定度。

1 候选物的采集与制备

1.1 样品采集

本次标准物质候选物依托深海稀土勘查项目,

在东南太平洋海域利用箱式取样器采集,采样站位信息见表 1。采集的样品用双层洁净的塑料袋系口包装,并记录样品的采集位置、性质等信息,确保样品采集标识清晰。

1.2 样品制备

标准物质候选物在加工制备前,先将采集到的深海富稀土沉积物候选物静置若干天后,于洁净处去除游离态海水,平铺在干净的塑料布上置于清洁通风处晾干。在此过程中,用木质工具翻动样品,剔除碎屑杂物后充分混合。将沉积物置于样品盘中,放入烘箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘 48h。采用流化床式气流粉碎机经过冷却处理的高压气流粉碎,气流粉碎的最大优点是无污染,矿物颗粒在高速气流产生的巨大动能作用下被加速,相互碰撞,从而达到粉碎目的^[20]。这种破碎方法在海洋沉积物标准物质制备已多次被采用^[14, 16, 21-22]。通过激光粒度仪检测验证,99.9% 的样品都能达到小于 74 μm 。候选物最终分装成 50g/瓶最小包装,共计 1200 瓶。

2 候选物均匀性与稳定性检验

2.1 均匀性检验

根据国家计量技术规范《地质分析标准物质的研制》(JJF1646—2017)要求,因最终分装单元大于 1000 瓶,从最小包装单元中随机抽取 33 瓶样品,每瓶取双份,每份样品重复测试 2 次。选择电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及原子荧光光谱法(AFS),对标准物质候选物中 56 项成分进行测试分析,包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hf、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sm、Sr、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn 和 Zr。均匀性评估采用单因素方差分析法,检验结果见表 2。所有样品方差检验的 F 值均小于临界值 $F_{0.05(32, 33)}=1.76$,表明样品的均匀性良好,符合国家一级标准物质的研

表 1 太平洋富稀土沉积物标准物质候选物采样站位信息

Table 1 Information of candidates for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean.

站位号	所属海域	现场描述	水深 (m)	样品质量 (kg)
46IV-ESPB-S027BC04	东南太平洋	褐色至深褐色深海黏土	4367	75
46IV-ESPB-S028BC05	东南太平洋	深褐色深海黏土	4313	80
46IV-ESPB-S029BC06	东南太平洋	深褐色深海黏土	4303	85

表 2 太平洋富稀土沉积物标准物质候选物均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity test results of candidates for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean.

测试参数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TFe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	As	Ba
平均值 (<i>X</i>)	28.03	8.98	8.29	2.21	2.28	4.41	19.97	4.62	2.92	0.67	174.18	2416
RSD(%)	0.67	0.49	0.39	0.77	0.46	0.87	0.44	1.18	1.35	1.01	1.27	0.78
<i>F</i> _{实测值}	1.24	1.06	1.36	1.31	1.05	1.09	1.00	1.05	1.00	1.07	1.40	1.68
<i>u</i> _{bb}	0.062	0.008	0.013	0.006	0.002	0.008	0.031	0.009	0.001	0.001	0.900	9.452
测试参数	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga
平均值 (<i>X</i>)	2.07	1.23	0.78	131	292	21.8	1.44	1008	93.5	61.8	19.4	11.6
RSD(%)	3.64	2.17	2.02	1.12	1.21	2.9	1.03	0.79	0.95	0.69	0.96	1.79
<i>F</i> _{实测值}	1.21	1.34	1.03	1.56	1.60	1.32	1.47	1.19	1.28	1.15	1.62	1.06
<i>u</i> _{bb}	0.023	0.010	0.002	0.687	1.705	0.234	0.007	2.339	0.313	0.113	0.091	0.035
测试参数	Gd	Hf	Hg	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
平均值 (<i>X</i>)	83.8	6.57	0.01	21.8	349	17.0	8.83	88.7	25.0	341	856	89.9
RSD(%)	0.95	1.2	4.75	0.85	1.33	1.24	0.83	1.07	1.34	1.19	0.64	0.9
<i>F</i> _{实测值}	1.13	1.36	1.01	1.04	1.19	1.14	1.68	1.62	1.50	1.45	1.46	1.22
<i>u</i> _{bb}	0.197	0.031	0.000	0.025	1.361	0.053	0.037	0.463	0.150	1.736	2.396	0.253
测试参数	Pr	Rb	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Tl
平均值 (<i>X</i>)	74.7	35.0	2543	11.6	32.2	0.17	72.5	563	0.90	14.3	6.26	4.88
RSD(%)	1.15	1.44	0.77	3.22	1.32	5.64	0.97	0.63	1.19	1.04	1.12	1.45
<i>F</i> _{实测值}	1.10	1.10	1.31	1.52	1.37	1.24	1.47	1.14	1.24	1.02	1.13	1.30
<i>u</i> _{bb}	0.185	0.112	7.149	0.171	0.168	0.003	0.307	0.928	0.004	0.015	0.018	0.025
测试参数	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr				
平均值 (<i>X</i>)	8.71	3.69	347	10.8	743	54.5	289	295				
RSD(%)	0.9	0.86	1.05	0.98	0.65	0.88	1	0.62				
<i>F</i> _{实测值}	1.06	1.40	1.03	1.29	1.08	1.63	1.27	1.25				
<i>u</i> _{bb}	0.013	0.013	0.476	0.038	0.970	0.235	0.998	0.607				

注: SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TFe₂O₃、MnO、P₂O₅、TiO₂ 的质量分数为 10⁻²; As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hf、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sm、Sr、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr 的质量分数为 10⁻⁶。

制要求。同时根据国家计量技术规范《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012), 计算各成分均匀性引入的不确定度分量 (*u*_{bb})。

2.2 稳定性检验

在均匀性检验合格后, 对标准物质开展稳定性检验。稳定性检验包括模拟极端温度和颠簸运输下的短期稳定性与标准物质保存的长期稳定性。

2.2.1 颠簸稳定性

为了检验标准物质样品是否受运输影响, 对标准物质模拟了颠簸试验, 从最小包装单元样品中取出 5 瓶, 放入振荡器中, 模拟运输颠簸 48h。随后每瓶分不同深度取 2 个样品, 共 10 个样品。采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定轻元素 (Li、Be), 中元素 (La、Pr) 和重元素 (Pb、U)。采用 *t* 检验法, 获得 *T* 值均小于 *t*_(0.05, n-1)=2.26, 由颠簸稳定性产生的不确定度此次忽略, 不参与总不确定度的合成。颠簸稳定性结果见表 3, 表明样品中的轻、重元素含量不受颠簸影响, 比较稳定。*T* 值计算公式如下:

$$T = \frac{\bar{x} - u}{s / \sqrt{n}}$$

2.2.2 短期稳定性

对两种温度 (低、高) 分别进行了稳定性实验, 以保证标准物质在各种极端温度下都能保证稳定。实验时分别放置 6 瓶样品至-25℃(冰箱冷冻室) 和 60℃(烘箱), 每隔 1 周、2 周和 4 周后取出样品, 共测定 36 项指标, 利用重量法测定 SiO₂; 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定 Al₂O₃、CaO; 原子荧光光谱法 (AFS) 测定 As; 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定 Be、Cd、Ce、Co、Cs、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、W、Y、Yb。

按照国家计量技术规范《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012) 检验标准物质短期稳定性, 利用趋势分析法对全部检测数据直线拟合 *Y*=*b*₀+*b*₁*X*, 斜率|*b*₁|<*t*_{0.05}×*s*(*b*₁)。结果表明斜率不显著, 未观测到不稳定性, 样品短期稳定性良好。

表 3 太平洋富稀土沉积物标准物质候选物颤震稳定性检验结果

Table 3 Jolt stability test results of candidates for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean.

测试参数	Li	Be	La	Pr	Pb	U
平均值 ($\bar{X}$)	16.8	2.11	342	74.5	88.7	3.70
s	0.16	0.09	7.34	1.17	1.17	0.02
RSD(%)	0.93	4.48	2.15	1.58	1.32	0.66
认定值	16.7	2.09	338	74.8	87.9	3.68
T	2.09	0.70	1.73	0.81	2.09	2.13

注: Li、Be、La、Pr、Pb、U 的质量分数为 10^{-6} 。

计算各成分短期稳定性引入的不确定度分量 (u_{s11} 和 u_{s12})。低温和高温短期稳定性检验结果见表 4。

2.2.3 长期稳定性

依据 JJF 1646—2017 的要求,按照先密后疏的原则,从标准物质均匀性检验合格后的当月、3 个月、6 个月、12 个月、18 个月共 5 个时间点进行长期稳定性检验,每个时间点进行重复 3 次测定。检验成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 K_2O 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 、 MnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hf、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、

表 4 太平洋富稀土沉积物标准物质候选物-25℃ 和 60℃ 短期稳定性检验结果

Table 4 Short-term stability test results of candidates for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean at -25℃ and 60℃.

-25℃(冰箱冷冻室)												
测试参数	SiO_2	Al_2O_3	CaO	As	Be	Cd	Ce	Co	Cs	Dy	Er	Eu
平均值 ($\bar{X}$)	27.98	8.87	8.36	176	2.12	0.761	134	293	1.45	92.8	61.5	19.4
b_1	0.0041	0.0004	-0.0002	-0.0536	-0.0004	-0.0001	-0.0179	-0.0536	0.0002	0.0179	0.0036	0.0018
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0049	0.0007	0.0016	0.0940	0.0020	0.0005	0.1152	0.1152	0.0005	0.0350	0.0066	0.0054
u_{s11}	0.032	0.004	0.011	0.612	0.013	0.003	0.750	0.750	0.004	0.228	0.043	0.035
测试参数	Ga	Gd	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr
平均值 ($\bar{X}$)	11.7	86.3	21.5	345	17.1	8.76	87.8	24.9	344	851	90.0	75.9
b_1	0.0025	-0.0018	0.0018	0.0357	0.0018	-0.0002	0.0054	-0.0214	0.0357	0.1786	-0.0411	0.0089
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0119	0.0221	0.0180	0.1330	0.0094	0.0024	0.0544	0.0154	0.1273	0.2742	0.0738	0.0388
u_{s11}	0.078	0.144	0.117	0.866	0.061	0.015	0.354	0.100	0.829	1.785	0.480	0.252
测试参数	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	W	Y	Yb
平均值 ($\bar{X}$)	36.5	32.6	72.7	0.88	14.3	6.19	4.78	8.70	3.68	11.1	748	54.5
b_1	-0.0071	-0.0071	0.0107	-0.0002	-0.0054	-0.0002	-0.0004	0.0004	0.0005	0.0018	0.0893	-0.0036
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0127	0.0199	0.0127	0.0005	0.0094	0.0024	0.0013	0.0007	0.0031	0.0038	0.3119	0.0127
u_{s11}	0.083	0.130	0.083	0.004	0.061	0.015	0.008	0.004	0.020	0.025	2.031	0.083
60℃(烘箱)												
测试参数	SiO_2	Al_2O_3	CaO	As	Be	Cd	Ce	Co	Cs	Dy	Er	Eu
平均值 ($\bar{X}$)	28.02	8.86	8.36	173	2.14	0.755	133	293	1.45	92.8	61.6	19.5
b_1	0.0061	0.0004	-0.0003	-0.0162	-0.0010	0.0001	-0.0195	-0.0455	-0.0004	0.0172	0.0010	-0.0016
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0077	0.0015	0.0011	0.1339	0.0011	0.0003	0.0279	0.1675	0.0006	0.0216	0.0191	0.0028
u_{s12}	0.050	0.009	0.007	0.872	0.007	0.002	0.182	1.091	0.004	0.141	0.125	0.018
测试参数	Ga	Gd	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr
平均值 ($\bar{X}$)	11.6	86.1	21.5	346	17.0	8.75	87.8	24.9	345	848	89.3	75.9
b_1	0.0006	-0.0166	0.0010	-0.1364	0.0088	-0.0012	0.0130	-0.0013	0.0519	0.0455	-0.0201	0.0107
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0110	0.0356	0.0048	0.1451	0.0097	0.0019	0.0704	0.0084	0.1873	0.1914	0.0812	0.0463
u_{s12}	0.072	0.232	0.031	0.945	0.063	0.012	0.459	0.055	1.220	1.246	0.529	0.302
测试参数	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	W	Y	Yb
平均值 ($\bar{X}$)	36.4	32.6	72.8	0.88	14.2	6.18	4.78	8.69	3.68	11.3	749	54.1
b_1	-0.0049	-0.0032	0.0162	0.0004	-0.0010	0.0003	-0.0003	0.0002	0.0006	-0.0019	0.1623	-0.0058
$t_{0.05} \times s(b_1)$	0.0290	0.0108	0.0279	0.0006	0.0140	0.0017	0.0020	0.0010	0.0024	0.0028	0.3476	0.0203
u_{s12}	0.189	0.070	0.182	0.004	0.091	0.011	0.013	0.006	0.016	0.018	2.264	0.132

注: SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO 的质量分数为 10^{-2} ; As、Be、Cd、Ce、Co、Cs、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、W、Y、Yb 的质量分数为 10^{-6} 。

Sm、Sr、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr 共 56 项。

标准物质的长期稳定性检验也采用趋势分析法。结果表明 5 次测试结果均表明样品长期稳定性良好, 标准物质候选物稳定性满足研制要求。利用公式 $u_{s2}=s(b_1)\times t$ (式中 $t=18$), 计算各成分长期稳定性引入的不确定度分量 (u_{s2}), 检验结果见表 5。

3 实验室合作定值

本次标准物质定值成分包括主量、微量及痕量成分, 共 62 项: SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TFe₂O₃、MnO、P₂O₅、TiO₂、LOI、TC、TN、OrgC、CO₂、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Ge、Gd、Hf、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sm、Sr、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr。

定值方法采用传统方法和仪器分析法相结合, 主量和微量元素定值测试方法详见表 6。主量元素

多采用重量法、容量法、ICP-OES 等进行分析, 微量和痕量元素用 ICP-OES、ICP-MS 等多种分析仪器测定。定值所采用的测试方法均按照国家标准规范执行, 同时在分析过程中使用国家一级标准物质 GBW07343、GBW07344、GBW07345 进行质量监控, 测量值均在允许误差范围内。

本次太平洋富稀土深海沉积物标准物质开展了 11 家实验室联合定值。参与定值的实验室具有计量认证 (CMA) 资质, 并有扎实的实验测试技术水平和多次定值经验。分别是: 自然资源部第一海洋研究所、中国冶金地质总局山东局测试中心、中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、安徽省地质实验研究所、核工业二〇三研究所、国土资源部昆明矿产资源监督检测中心、浙江省地质矿产研究所、河南省岩石矿物测试中心、江苏省地质调查研究院、青岛海洋地质研究所、俄罗斯科学院远东分院太平洋海洋研究所。

表 5 太平洋富稀土沉积物标准物质候选物长期稳定性检验结果

Table 5 Long-term stability test results of candidates for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean.

测试参数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TFe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	As	Ba
平均值 ($\bar{X}$)	28.16	8.86	8.35	2.24	2.26	4.34	20.0	4.63	2.93	0.66	166	2402
b_1	-0.0077	0.0013	-0.0007	-0.0013	-0.0001	0.0009	-0.0051	-0.0014	-0.0023	-0.0004	0.1398	-0.4818
$t_{0.05}\times s(b_1)$	0.0126	0.0046	0.0033	0.0019	0.0016	0.0028	0.0055	0.0025	0.0024	0.0008	0.2094	1.0753
u_{s2}	0.072	0.026	0.019	0.011	0.009	0.016	0.031	0.014	0.014	0.005	1.185	6.086
测试参数	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga
平均值 ($\bar{X}$)	2.02	1.23	0.83	131	291	21.3	1.43	994	92.4	61.6	19.3	11.5
b_1	-0.0016	0.0012	-0.0010	-0.001	-0.116	0.0022	-0.0002	0.0048	-0.0076	0.0267	0.0056	-0.0072
$t_{0.05}\times s(b_1)$	0.0046	0.0032	0.0011	0.1826	0.3698	0.0509	0.0011	0.9564	0.0949	0.0481	0.0164	0.0251
u_{s2}	0.026	0.018	0.006	1.033	2.093	0.288	0.006	5.414	0.537	0.272	0.093	0.142
测试参数	Gd	Hf	Hg	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
平均值 ($\bar{X}$)	82.9	6.63	0.011	22.0	349	16.9	8.63	90.2	24.8	341	847	89.3
b_1	-0.0359	-0.0050	-0.00001	0.0088	-0.0795	0.0197	0.0054	-0.0343	-0.0154	-0.3242	-0.2031	0.0156
$t_{0.05}\times s(b_1)$	0.0616	0.0062	0.00004	0.0104	0.1991	0.0250	0.0077	0.1539	0.0487	0.3957	0.4305	0.1695
u_{s2}	0.348	0.035	0.0002	0.059	1.127	0.142	0.044	0.871	0.276	2.240	2.437	0.960
测试参数	Pr	Rb	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Tl
平均值 ($\bar{X}$)	74.4	34.8	2567	11.7	32.0	0.141	72.2	552	0.90	14.2	6.24	4.85
b_1	0.0173	-0.0165	-0.7299	0.0131	-0.0080	0.0003	0.0238	-0.1485	-0.0004	0.0063	0.0011	-0.0018
$t_{0.05}\times s(b_1)$	0.0913	0.0789	0.9218	0.0306	0.0448	0.0006	0.0781	0.3129	0.0011	0.0214	0.0049	0.0069
u_{s2}	0.517	0.446	5.218	0.173	0.254	0.003	0.442	1.771	0.006	0.121	0.028	0.039
测试参数	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr				
平均值 ($\bar{X}$)	8.64	3.65	334	11.3	739	55.1	286	292				
b_1	0.0011	0.0021	-0.5900	-0.0016	0.1619	0.0284	-0.0364	-0.1034				
$t_{0.05}\times s(b_1)$	0.0024	0.0063	0.8288	0.0059	0.8385	0.0334	0.2088	0.1623				
u_{s2}	0.013	0.036	4.691	0.033	4.746	0.189	1.182	0.919				

注: SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TFe₂O₃、MnO、P₂O₅、TiO₂ 的质量分数为 10⁻²; As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Ga、Gd、Hf、Hg、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sm、Sr、Ta、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr 的质量分数为 10⁻⁶。

表 6 标准物质成分定值采用的分析方法

Table 6 Analytical methods for the certified values of compositions in standard substances.

成分	分析方法	成分	分析方法
SiO ₂	GR, VOL	Hg	AFS
Al ₂ O ₃	VOL, ICP-OES	Hf	ICP-MS
TFe ₂ O ₃	VOL, COL, ICP-OES	Ho	ICP-MS
MgO	VOL, AAS, ICP-OES	La	ICP-MS
CaO	VOL, ICP-OES	Li	ICP-OES, ICP-MS
Na ₂ O	AAS, ICP-OES	Lu	ICP-MS
K ₂ O	AAS, ICP-OES	Mo	ICP-MS
TiO ₂	COL, ICP-OES, UV	Nb	ICP-MS
MnO	AAS, ICP-OES	Nd	ICP-MS
P ₂ O ₅	ICP-OES, COL, UV	Ni	ICP-OES, ICP-MS
CO ₂	VOL	Pb	ICP-OES, ICP-MS
OrgC	GC, IR, VOL	Pr	ICP-MS
TC	GC, IR, VOL	Rb	ICP-OES, ICP-MS
TN	GC, VOL	S	VOL, ICP-OES, IR
LOI	GR	Sb	ICP-MS, AFS
As	AFS	Sc	ICP-OES, ICP-MS
Ba	ICP-OES, ICP-MS	Se	AFS
Be	ICP-OES, ICP-MS	Sm	ICP-MS
Bi	AFS, ICP-MS	Sr	ICP-OES, ICP-MS
Ce	ICP-OES, ICP-MS	Ta	ICP-MS
Cd	ICP-MS	Tb	ICP-MS
Co	ICP-OES, ICP-MS	Th	ICP-MS
Cr	ICP-OES, ICP-MS	Tl	ICP-MS
Cs	ICP-MS	Tm	ICP-MS
Cu	ICP-OES, ICP-MS	U	LF, ICP-MS
Dy	ICP-MS	V	ICP-OES, ICP-MS
Er	ICP-MS	W	ICP-MS
Eu	ICP-MS	Y	ICP-MS
Ga	ICP-MS	Yb	ICP-MS
Gd	ICP-MS	Zn	ICP-OES, ICP-MS
Ge	AFS, ICP-MS	Zr	ICP-OES, ICP-MS

注：GR—重量法；VOL—容量法；COL—比色法；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；
AAS—原子吸收光谱法；XRF—X 射线荧光光谱法；AFS—原子荧光光谱法；GC—元素分析仪法；LF—激光荧光分析法；
IR—高频红外法；UV—分光光度法。

4 标准值与不确定度计算

4.1 标准值的确定

本次太平洋富稀土深海沉积物标准物质共获得 2975 个有效数据,原始数据采用夏皮罗-威尔克法 (Shapiro-Wilk) 和达戈斯提诺法进行正态检验。在满足正态分布的情况下,当 Grubbs 和 Dixon 两种方法均判为离群值时就剔除数据,共剔除了 32 个数据,占总数的 1.08%。平均值正态检验采用夏皮罗-威尔克法 (Shapiro-Wilk)。在符合正态或近似正态分布的情况下,以算术平均值作为认定值,当数据组属于偏态分布时,以中位值作为最佳估计值^[23-24]。结果表明,本次标准物质数据呈正态或近似正态分布,按照 JJF 1646—2017 的要求,以算术平均值作为最

佳估计值,并作为标准值。标准值的小数位数按照国家标准《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170—2008) 进行修约。

4.2 不确定度的评定

根据国家计量技术规范《地质分析标准物质的研制》(JJF1646—2017) 要求,地质分析标准物质定值结果的不确定度由 A 类不确定度和 B 类不确定度合成,其中 A 类不确定度包括:标准物质均匀性产生的不确定度、标准物质稳定性产生的不确定度以及标准物质的定值过程产生的不确定度。本次稳定性不确定度又包括短期稳定性(颠簸稳定性所产生的不确定度极小,忽略不计)和长期稳定性产生的不确定度。B 类不确定度主要针对采用单一测试方法的成

分,包括称量过程中引入的不确定度、定容产生的不确定度、标准溶液纯度及其稀释过程中的不确定度。

标准物质均匀性引入的不确定度见表 2 中的 u_{bb} ,短期稳定性引入的不确定度见表 4 中的 u_{s11} (低温短期稳定性)和 u_{s12} (高温短期稳定性),长期稳定性引入的不确定度见表 5 中的 u_{s2} 。定值过程引入的不确定度计算公式为: $u_{char} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (其中 n 为数据组数, s 为标准偏差)。B 类不确定度主要针对 Cd、Ce、Cs、Dy、Er、Eu、Gd、Hf、Ho、La、Lu、Mo、Nb、Nd、Pr、Sm、Ta、Tb、Tl、Tm、W、Yb、Hg、Se、LOI 共 25 种成分,所产生的 B 类不确定度为 u_B 。

将以上不确定度分量 (u_{char} 、 u_{bb} 、 u_{s11} 、 u_{s12} 、 u_{s2} 、 u_B) 合成为标准物质的合成不确定度:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{s11}^2 + u_{s12}^2 + u_{s2}^2 + u_B^2}$$

此次定值过程中,对于部分未参与均匀性和长期稳定性检验的成分,通过地球化学性质相似成分的不确定度换算计入不确定度分量。LOI 根据 SiO₂ 不确定度换算,TC、TN、TOC、CO₂ 根据 CaO 不确定度换算,Ge 根据 As 不确定度换算。根据数据分析,发现短期稳定性的不确定度大多不超过长期稳定性的 1/2,所以在不确定度评定中,未测元素的短期不稳定性不确定度按长期不稳定性不确定度的 1/2 计算。扩展不确定度 U 表示最终不确定度值,将 u_{CRM} 乘以包含因子 $k(k=2)$ 。扩展不确定度遵循只入不舍的原则,最多只保留两位有效数字。太平洋富稀土深海沉积物标准物质的标准值与扩展不确定度见表 7。

表 7 太平洋富稀土深海沉积物标准物质的标准值与扩展不确定度

Table 7 Certified values and expanded uncertainty for reference materials of rare earth-enriched sediments in the Pacific Ocean.

参数	SiO ₂ [*]	Al ₂ O ₃ [*]	TFe ₂ O ₃ [*]	MgO [*]	CaO [*]	Na ₂ O [*]	K ₂ O [*]	TiO ₂ [*]	MnO [*]	P ₂ O ₅ [*]	CO ₂ [*]	Org.C [*]	TC [*]
标准值	27.98	8.97	20.10	2.20	8.27	4.39	2.27	0.67	4.65	2.91	3.12	0.16	1.01
扩展不确定度 U	0.29	0.08	0.21	0.04	0.12	0.09	0.04	0.02	0.07	0.08	0.17	0.04	0.04
元素	TN [*]	LOI [*]	As	Ba [*]	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu [*]	Dy
标准值	0.026	16.1	168	0.25	2.03	1.22	0.78	132	298	22.0	1.43	0.10	92.8
扩展不确定度 U	0.002	0.7	7	0.01	0.11	0.08	0.06	4	10	1.2	0.07	0.01	2.8
元素	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb
标准值	62.3	18.9	11.3	85	1.16	6.5	0.013	21.4	348	17	9.0	87	23.7
扩展不确定度 U	2.1	0.8	1.5	4	0.25	0.5	0.003	0.8	12	1	0.4	6	1.4
元素	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	S [*]	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Ta	Tb
标准值	342	868	89	76	35.9	0.26	12.2	32.2	0.17	71	563	0.89	14.3
扩展不确定度 U	13	27	5	4	1.8	0.01	0.9	1.4	0.03	3	13	0.08	0.6
元素	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr			
标准值	6.17	4.72	9.0	3.74	346	10.8	732	56.8	295	301			
扩展不确定度 U	0.25	0.36	0.5	0.24	18	0.8	29	2.6	11	10			

注:带“*”的成分质量分数为 10⁻²,其余成分的质量分数为 10⁻⁶。

5 结论

基于在东南太平洋海域采集的深海沉积物实物样品,本文制备了太平洋富稀土深海沉积物标准物质,并于 2021 年 11 月被国家市场监督管理总局批准为国家一级标准物质(编号:GBW07590)。研制过程严格按照国家计量技术规范《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)要求进行,统计结果表明标准物质的均匀性和稳定性良好。该次太平洋富稀土深海沉积物标准物质经国内外 11 家实验室联合对其 62 项成分进行定值,量值准确可靠,不确定度合理。

该标准物质的研制丰富了中国深海沉积物标准物质的品类,填补了富稀土深海沉积物标准物质的空白,将在海底关键金属资源开发评价、环境监测和地质样品分析测试等领域得到广泛应用。

中国绝大部分稀土资源集中在陆地上,对深海稀土的研究也仅开始十余年,但先后在西太平洋、中印度洋海盆和东南太平洋发现了大面积的富稀土沉积,对稀土资源的勘查、评价与地球化学特征、成矿作用研究都依赖于深海沉积物进行准确、可靠的分

析。虽然中国地质类地球化学标准物质很多,但是适用于深海富稀土沉积物分析的品类相对缺乏。基于当前在深海稀土基础调查中不断发现稀土超常富集,亟需逐步完善富稀土深海沉积物成分分析标准物质系列,提升深海稀土开发利用的研究力度,推进稀土产业发展,提升中国在国际深海资源勘探开发领域的话语权。

致谢: 项目组对参加本次标准物质定值分析测试

的单位(自然资源部第一海洋研究所、中国冶金地质总局山东局测试中心、中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、安徽省地质实验研究所、核工业二〇三研究所、国土资源部昆明矿产资源监督检测中心、浙江省地质矿产研究所、河南省岩石矿物测试中心、江苏省地质调查研究院、青岛海洋地质研究所、俄罗斯科学院远东分院太平洋海洋研究所)及相关测试人员表示衷心的感谢!

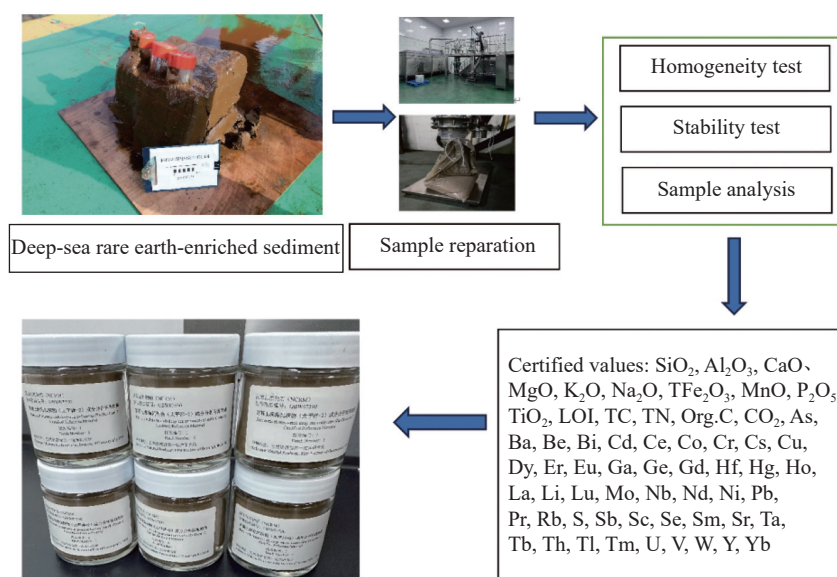
Preparation of Reference Material for Deep-Sea Rare Earth-Enriched Sediments in the Pacific Ocean

ZHU Aimei^{1,2,3,4}, SHI Xuefa^{1,2,3,4*}, LIU Jihua^{1,2,3,4}, WANG Hongmin^{1,2,3}, WANG Xiaojing^{1,2,3}, BAI Yazhi^{1,2,3}, CUI Jingjing^{1,2,3}

- (1. The First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China;
2. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China;
3. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266239, China;
4. Key Laboratory of Deep Sea Mineral Resources Development, Qingdao 266061, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Surface sediments from three representative Pacific Ocean sites were selected as candidates and pulverized by fluidized bed flow to ensure that the particle size of the reference material candidates met the requirements of the national code.
- (2) A total of 62 components of major, minor and trace components in deep-sea rare earth-enriched sediments were determined, which covered the test items required for chemical composition analysis of marine sediments, and the total rare earth content was 2103 $\mu\text{g/g}$, demonstrating that a standard basis for testing samples with high rare earth content can be provided.
- (3) The uncertainty of a certified value was synthesized by the uncertainties caused by homogeneity, short- and long-term stability, and values.



ABSTRACT: Rare earth elements play a key role in industrial developments. However, there are few sediment reference materials of rare-earth elements and yttrium (together called REYs) worldwide. A deep-sea sediment certified material rich in rare earth elements has been developed and evaluated on the special protocol of a certified reference material, and 62 components of major, minor and trace components in the deep-sea rare earth-enriched sediments were determined. Reference Material for Deep-sea Rare Earth-enriched Sediments in the Pacific Ocean has now been certified as GBW07590. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202303130033>.

KEY WORDS: deep-sea rare earth-enriched sediment; reference materials; certification value; uncertainty

BRIEF REPORT

Significance: Deep-sea rare earth is the fourth kind of deep-sea mineral resource discovered after polymetallic nodules, cobalt-enriched crusts and polymetallic sulfides. It is characterized by rich medium-heavy rare earth elements. Rare earth elements are widely used in military, aerospace, electronics, petrochemical, metallurgy, agriculture and other fields. However, according to the International Database for Certified Reference Materials (COMAR), there are no REY sediment reference materials worldwide. A deep-sea sediment certified material rich in rare earth elements has been developed to meet the analysis needs. The successful development of the reference material has further enriched the categories of deep-sea sediment reference material worldwide, and provided scientific and technological support for scientific research, deep-sea resource development evaluation and geochemical analysis and testing.

Methods: The candidate was collected from the Pacific Ocean. The collected samples were left to stand for several days, then the free seawater was removed in a clean place, and they were placed on a clean plastic cloth and dried in a clean and ventilated place. In this process, a wooden tool was used to rotate the sample, remove the fragments and mix thoroughly. The sediment was put in the sample pan and then into an oven at 80°C for 48h. A fluidized-bed jet mill was used to finely crush the sediment to $-74\mu\text{m}$ with a cooled high-pressure airflow and pass it through a -200 mesh sieve to ensure that the sieving rate reached 99.9%. The treated samples were temporarily stored in polyethylene plastic drums under constant temperature and clean conditions, and then packaged in 50g bottles for testing. Random samples were selected for uniformity and stability tests. More targeted evaluation methods such as gravimetry, atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry and inductively

coupled plasma-optical emission spectrometry were used to ensure the accuracy of rare earth-enriched sediments in deep sea through eleven collaborating laboratories.

Data and Results: According to the newly issued National Metrology Technical Specification “*The Production of Reference Materials for Geoanalysis*” (JJF 1646—2017), 33 bottles of samples were randomly selected from the smallest packing unit, and each sample was tested twice. 56 items were tested for uniformity and stability and are SiO₂, Al₂O₃, TFe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr. The F value of the variance test was less than the critical value [$F_{0.05(32,33)}=1.76$] (Table 2), indicating that the homogeneity of the reference material was good. During the stability inspection period, there was no significant difference in the content of the 56 components, indicating that the reference material was stable (Table 5). Data were processed according to *General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials* (JJF 1343—2012) and outlier tests were performed using the Grubbs and Dixon Method. According to statistics, there were 2975 original data of deep-sea rare earth-enriched sediments, and 32 outliers were eliminated. The elimination rate was 1.08%. Standard values and uncertainties of reference materials were determined by statistical processing of constant value test data. The Shapiro-Wilk method was used to test the normal distribution of the mean data set, and the test results were all normal distribution. The final value comprised 62 components, covering major, trace, and all rare earth elements. The total content of rare earth was 2103 μg/g (Table 7).

参考文献

- [1] 毛景文, 宋世伟, 刘敏, 等. 稀土矿床: 基本特点与全球分布规律[J]. 地质学报, 2022, 96(11): 1–23.
Mao J W, Song S W, Liu M, et al. REE deposits: Basic characteristics and global distributions[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(11): 1–23.
- [2] Gulley A L, Nassar N T, Xun S. China, the United States and competition for resources that enable emerging technologies[C]//Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018: 4111–4115.
- [3] 李振, 胡家祯. 世界稀土资源概况及开发利用趋势[J]. 现代矿业, 2017, 574: 97–105.
Li Z, Hu J Z. World rare earth resources survey and development utilization trend[J]. Modern Mining, 2017, 574: 97–105.
- [4] 柯昌辉, 孙盛, 赵永岗, 等. 内蒙古白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床控矿构造及深部找矿方向[J]. 地质通报, 2021, 40(1): 95–109.
Ke C H, Sun S, Zhao Y G, et al. Ore-controlling structure and deep prospecting of the Bayan Obo large-sized REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(1): 95–109.
- [5] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. Nature Geoscience, 2011, 4(8): 535–539.
- [6] 石学法, 符亚洲, 李兵, 等. 我国深海矿产研究: 进展与发现 (2011—2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(2): 305–318.
Shi X F, Fu Y Z, Li B, et al. Research on deep-sea minerals in China: Progress and discovery (2011—2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(2): 305–318.
- [7] Obhodas J, Sudac D, Meric I, et al. In-situ measurements of rare earth elements in deep sea sediments using nuclear methods[J]. Scientific Reports, 2018: 1–7.
- [8] 石学法, 毕东杰, 黄牧, 等. 深海稀土分布规律与成矿作用[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 195–208.
Shi X F, Bi D J, Huang M, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(2/3): 195–208.
- [9] 曾美云, 刘金, 邵鑫, 等. 磷矿石化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 633–640.
Zeng M Y, Liu J, Shao X, et al. Preparation of phosphate ore reference materials for chemical composition analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 633–640.
- [10] 刘妹, 顾铁新, 潘含江, 等. 泛滥平原沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 558–571.
Liu M, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of seven reference materials for floodplain sediments[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 558–571.
- [11] 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 G Z, Peng J, Li L, et al. Preparation of standard material for composition analysis of manganese ore[J].

- Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 314–323.
- [12] 方蓬达, 张莉娟, 王家松, 等. 珍珠岩成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 411–419.
Fang P D, Zhang L J, Wang J S, et al. Preparation of perlite reference material for compositional analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 411–419.
- [13] 魏双, 王家松, 徐铁民, 等. 海泡石化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 763–773.
Wei S, Wang J S, Xu T M, et al. Preparation of sepiolite reference materials for chemical composition analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 763–773.
- [14] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 等. 中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J]. 分析化学, 2009, 37(11): 1700–1705.
Wang Y M, Gao Y S, Wang X H, et al. Preparation of five China Sea and continental shelf sediment reference materials with ultra fine particle size[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(11): 1700–1705.
- [15] 王毅民, 王晓红, 宋浩威, 等. 中国的大洋多金属结核及沉积物标准物质系列[J]. 地球科学进展, 1998, 13(6): 533–541.
Wang Y M, Wang X H, Song H W, et al. A review on ocean polymetallic nodule and sediment reference materials prepared by China[J]. Advance in Earth Sciences, 1998, 13(6): 533–541.
- [16] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 等. 中国陆架沉积物标准物质研制[J]. 分析测试学报, 2007, 26(1): 1–7.
Wang Y M, Gao Y S, Wang X H, et al. Development of reference materials of China continental-shelf sediment[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(1): 1–7.
- [17] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 等. 海山富钴结壳标准物质研制[J]. 海洋学报, 2007, 29(2): 82–90.
Wang Y M, Gao Y S, Wang X H, et al. A series of seamount cobalt-rich crust reference materials[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2007, 29(2): 82–90.
- [18] 吕海燕, 王正方, 陈维岳, 等. 黄海沉积物标准物质研制[J]. 海洋通报, 2004, 23(5): 71–76.
Lyu H Y, Wang Z F, Chen W Y, et al. Research and preparation of Yellow Sea sediment certified reference material[J]. Marine Science Bulletin, 2004, 23(5): 71–76.
- [19] 杨丹, 沈奕红, 姚龙奎, 等. 我国海洋标准物质的发展状况与对策[J]. 海洋科学进展, 2011, 29(4): 554–563.
Yang D, Shen Y H, Yao L K, et al. Status and development polices on marine standard reference materials in China[J]. Advances in Marine Science, 2011, 29(4): 554–563.
- [20] 郑存江, 刘清辉, 胡勇平, 等. 富钴结壳超细标准物质的加工制备[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 301–304.
Zheng C J, Liu Q H, Hu Y P, et al. Processing and preparation of ultra-fine Co-rich crust reference materials[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 301–304.
- [21] 刘瑱, 马玲, 时晓露, 等. 石英岩化学成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 849–856.
Liu Z, Ma L, Shi X L, et al. Preparation of quartzite reference materials for chemical composition analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 849–856.
- [22] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国地质标准物质制备技术及方法研究进展[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 reference materials in China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(7): 1090–1104.
- [23] 程志中, 刘妹, 张勤, 等. 水系沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 714–722.
Cheng Z Z, Liu M, Zhang Q, et al. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 714–722.
- [24] 韩永志. 标准物质的定值[J]. 化学分析计量, 2001, 10(5): 38–39.
Han Y Z. Certification of certified reference materials[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2001, 10(5): 38–39.