

矿石金分析结果不确定度评定的几点思考

罗学辉¹ 李红霞² 张 勇¹ 陈占生¹

(1. 中国人民武装警察部队黄金地质研究所,廊坊 065000; 2. 中国人民武装警察部队黄金第五支队,西安 710000)

摘要 详细论述了不能按照 JJF 1059 - 1999《测量不确定度评定与表示》和《化学分析中不确定度的评估指南》对矿石金分析结果进行不确定度评定的几个原因,并对现在使用的不确定度评定方法提出了建议。

关键词 矿石金 不确定度 建议

20世纪90年代初,“不确定度”的表示及其应用的公认规则,逐渐得到各国际组织、计量部门和实验室的高度重视。我国国家质量技术监督局1999年颁布了《测量不确定度评定与表示》标准^[1],2002年中国实验室国家认可委员会(CNAL)出版了《化学分析中不确定度的评估指南》^[2]一书,这都极大地推动了“不确定度”在我国各个行业和领域的研究和应用。在地质分析方面,2006年颁布的《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[3]中也明确提出利用不同分析方法的不确定度来评定实验室矿石金样品外验结果。

笔者总结多年从事分析矿石金的经验发现,由于金有极强的延展性和独特的赋存状态,这对于制样和分析均不利,这2个特殊性质对评定矿石金分析结果的不确定度贡献最大,特别是含有明金的矿样更是如此。笔者认为按照上述规范^[1,2]给矿石金分析结果进行不确定度评定有极大的困难,为此通过具体实验,结合日常检测的经验对矿石金分析结果的不确定度评定提出了建议。

1 不确定度来源的识别

测定矿石金过程中的不确定度主要来源可分为以下两类:

(1)可量化的不确定度:如称量误差、玻璃器皿、标准溶液、标准曲线等,以上都易用技术文件的数据进行不确定度评定,甚至在某些条件下可忽略。

(2)不可量化的不确定度:如样品均匀性、取样量、干扰元素对金的溶出率影响。

①样品均匀性:多数金矿石(样)中的金以自然金形式存在,其含量稀少分散,嵌布极不均匀,且金具有极强的延展性。在制样过程中,金的粉碎均迟于其它矿物,在磨样程度不足时,常以粒金或枝状、片状等形态存在,过筛时易嵌塞等滞留于筛网上或被弃掉,常需要对大于0.074 mm以上的残余物进行镜上鉴定是否含有金粒。因此对于金矿石加工的

均匀性保证,许多学者和分析工作者给予了更多的关注和研究^[4,5]。文献[6]通过实验对内蒙古某一含有明金矿石制定了不同的加工流程,取得了满意的分析结果,最后提出应针对每个矿区类型、特点、金赋存主要状态进行实验后方可确定加工流程以确保样品均匀性。因此笔者认为有学者提出矿石金试样粉碎至0.074 mm占99%以上来衡量均匀性是不妥的。即使在较权威的矿石金标准物质研制文献中也采用F检验(*t*检验)附相对标准偏差(RSD)作出“均匀”或“不均匀”的定性结论,没有给出样品均匀性不确定度的定量数据^[7,8]。

②取样量:取样量是检验样品均匀性的延续,它是样品均匀性的特性指标。

20世纪80年代,有分析工作者提出取样量对测试金的精密度影响很大^[5]。笔者对矿石金含量在0.10~1.00 g/t的样品进行了取样量影响研究,证明取样量对含量在0.10~0.30 g/t的矿石金测定结果有一定影响^[9]。由此可见,对于低含量样品均匀性不确定度评定无法给出定量数据,取样量的不确定度评定也无法给出定量数据。

③干扰元素对金的溶出率影响:金在自然界中,除了以自然金存在外,还经常与金属硫化物共生,有时还含有石墨、碳和有机质等其它杂质,这些物质对金的分解和测定都会带来误差,例如硫、砷、汞、有机物可通过正确的焙烧方法除去,影响金溶出率的不确定度评定可以忽略不计,但是如铅、锑、钨等金属与金共生,对金的分析结果产生严重的干扰,如一金矿山样品中,有高含量铅和钨存在,铅采用逆王水-氯酸钾处理的方法,高含量钨采用加酒石酸处理的方法^[5],处理前后结果比对见表1。由表1可见,铅、钨严重影响了金的溶出率,对评定分析结果不确定度的贡献很大,其影响必须考虑。

表1 干扰元素铅、钨处理前后金的结果比对

干扰元素铅		干扰元素钨	
处理前金的结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	处理后金的结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	处理前金的结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	处理后金的结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0.54	0.71	0.39	0.61
1.12	1.34	0.72	0.94
3.02	3.56	1.23	1.57
3.72	4.32	2.18	2.64
9.03	10.5		

在金矿石标准物质定值测试过程中,为保证其绝对量值的可靠性,分析结果也增加残渣回收含量(主要是加入氢氟酸溶解硅酸盐中的包裹金),分析结果见表2。由表2可知,4个标样残渣中金含量均在1%以上,GBW 07809 达到了3.58%,如果评定这4个标样结果的不确定度就应该考虑残渣含量的不确定度。

表2 残渣中金的含量

标样号	标准值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	残渣中金含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	占的百分数/%
GBW 07807	1.10	0.015	1.36
GBW 07808	3.20	0.038	1.19
GBW 07809	10.6	0.38	3.58
GBW 07297	18.3	0.36	1.97

注:1)数据采自国土资源部物化探研究所矿石金标准物质证书(2006年)。

2 现在使用的不确定度评定方法

现在使用对矿石金分析结果的不确定度评定方法可分为以下两类:

(1) 矿石金标准物质研制对分析结果的不确定度评定:矿石金标准物质研制单位首先对各个实验室平均数据用格拉布斯(Grubbs)法进行检验剔除离群数据,然后选用 Shapiro-Wilk 法进行数据的正态性检验,表明所有数据均为正态分布,用算术平均值作为标准值的估计值,以合作定值的实验室平均值数据间的标准偏差作为标准值的不确定度的估计值(U)^[7],按下式进行估算: $U = 3s/\sqrt{n}$, 式中 s 为实验室平均值间的标准偏差, n 为数据组数。

(2) 矿石金生产分析结果的不确定度评定:中国实验室认可委员会对测量不确定度评定要求,实验室应有能力进行不确定度的评定。近5年来,许多分析工作者发表了很多关于评定矿石金分析结果不确定度的文章。规范^[3]中也明确提出利用不同分析方法的不确定度来评定实验室外验结果,有的实验室之间也尝试着利用这种方法来评定矿石金外验结果的合格率。以上的评定都没有考虑样品均匀性引入的不确定度。真正将样品均匀性不确定度量

化后来评定实验室矿石金分析结果的不确定度还未见报道。

3 建议

在能确定矿石金样品均匀性的不确定度的前提下,研制矿石金标准物质的 A 类不确定度计算公式可以采用文献[10]中 A 类不确定度计算公式;B类合成不确定度计算公式为: $u_B = \sqrt{u_{\text{均}}^2 + u_{\text{稳}}^2 + u_{\text{残}}^2}$ (式中 $u_{\text{均}}$ 为样品均匀性引入的不确定度; $u_{\text{稳}}$ 为样品稳定性引入的不确定度; $u_{\text{残}}$ 为样品溶样后残渣引入的不确定度)。在矿石金生产分析中的不确定度按 $u_{\text{合}} = \sqrt{u_{\text{均}}^2 + u_{\text{分}}^2 + u_{\text{干}}^2}$ ($u_{\text{均}}$ 为样品均匀性引入的不确定度; $u_{\text{分}}$ 为分析方法引入的不确定度; $u_{\text{干}}$ 为样品中干扰元素引入的不确定度,如果干扰小,可不考虑)计算。按照目前的发展趋势,确定矿石金样品均匀性的不确定度值还有很长的路要走。笔者对目前评定矿石金分析结果的不确定度使用方法提出以下建议。

(1) 矿石金标准物质研制对矿石金测定结果的不确定度评定:矿石金标样研制单位只采用格拉布斯(Grubbs)一种方法进行检验剔除离群数据,可能是考虑到矿石金样品的均匀性,尽可能地多保留数据。但是考虑到矿石金标准物质在化学分析质量体系中占有的重要地位^[11],建议多增加测试数据,然后采用几种方法剔除离群值,或者采用更为严格的稳健统计实验室 Z 比分评定^[12]来剔除离群值,再以标准偏差作为不确定度的估计值。

(2) 矿石金生产分析中引入的不确定度:目前发表的关于矿石金分析结果的不确定度评定的文章,都采用矿石金标准物质标准值或者同一样品测量 n ($n > 10$) 次后取平均值,不确定度的报告表达为: $\omega(\text{Au}) = (\text{标准值或平均值} \pm \text{扩展不确定度})$ 的方式。文中都没有讨论样品均匀性引入的不确定度,而且这类评定只是对某个值的不确定度的评定,《规范》^[3]中提出利用不同分析方法的不确定度来评定实验室矿石金外验结果,避免了对样品均匀性作出不确定度评定的难题,具有很强的现实性。建议今后在进行不同分析方法的不确定度评定时,利用标准溶液合成不确定度,例如测试某批样品作曲线时用到标准溶液 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,按照规范^[1,2]求出每个标准浓度溶液测试过程引入的不确定度,然后计算合成不确定度 $u_{\text{合}} = \sqrt{u_{\text{标1}}^2 + u_{\text{标2}}^2 + \dots + u_{\text{标n}}^2}$ 。

参考文献

- [1] JJF 1059 - 1999 测量不确定度评定与表示[S].
- [2] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [3] DZ/T 0130 - 2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [4] 薛光. 金试样加工与分解的最新进展[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(3): 275 - 278.
- [5] 薛光. 金的分析化学[M]. 北京: 宇航出版社, 1990: 58 - 82.
- [6] 索明源. 金矿样品采集 - 加工 - 化验质量的综合研究[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 161 - 169.
- [7] 顾铁新, 张忠, 王春书, 等. 高品位矿石金标准物质的研制[J]. 黄金, 2000, 21(6): 39.
- [8] 杨理勤, 冯亮, 李玄辉, 等. 高含量金样品均匀性的分析检验[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 388 - 390.
- [9] 罗学辉, 陈占生, 张勇, 等. 参加国家金标准物质定值测试工作的研究报告[J]. 化学分析计量, 2011, 20(2): 68 - 70.
- [10] 郑存江. 地质标准物质不确定度评估方法初探[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 284 - 286.
- [11] 王峰, 郭茂生, 王凯, 等. 金矿石化学物相分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 263 - 269.
- [12] CNAS GL 02: 2006 能力验证结果的统计处理和能力评定指南[S].

REFLECTIONS OF UNCERTAINTY EVALUATION FOR THE ANALYSIS RESULT OF GOLD ORE

Luo Xuehui¹, Li Hongxia², Zhang Yong¹, Chen Zhansheng¹

(1. Gold Geological Institute of CAPF, Langfang 065000, China; 2. No. 5 Gold Geological Institute of CAPF, Xi'an 710000, China)

ABSTRACT Several reasons that uncertainty of gold ores analysis result could not be evaluated according to Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF1059 - 1999) and Evaluation Guide to Chemical Analysis of Uncertainty were discussed. Some suggestions were put forward on uncertainty evaluation methods.

KEYWORDS uncertainty, gold ore, suggestion

鞋企急盼高端第三方检测机构

不久前欧盟发布《化学品注册、评估、许可和限制法规》(简称 REACH)新规定,新规中新列入的“高度关注物质”包括邻苯二甲酸盐、五氧化二砷等 46 种物质。而根据 REACH 的新规,如果出口到欧盟的商品中含有高度关注物质超过 0.1%,且该物质每年进入欧盟市场的总量超过 1 t,制造商或者进口商需要向欧洲化学品管理局进行通报。据悉,这样以来,意味着所有使用这些高关注度物质的企业,必须立即对产品进行“自查”,弄清楚其含量有没有超标,否则产品将被召回。对于企业而言,新规的严苛程度远超以往。

新规实施,对大型出口企业并非毫无影响。陈安辉向记者透露,其实最大的影响不在检测费,而在检测时间。由于本地没有高端第三方检测机构,大部分客商会要求鞋企将产品送到广东、上海甚至国外等地的第三方检测机构检测。这样一来,单检测时间就要占去生产周期的 1/3 甚至 2/3,一旦企业生产周期没有安排好,就非常容易出现延误交货期,要承担的违约金才是最可怕的。面对新规的实施,晋江企业一方面希望政府能够引入高端第三方检测机构,为鞋企就地服务节约送检时间;另一方面,鞋企则只能通过各种方式,不断提升自己的生产管理水平,提高企业生产效率,以此来适应越来越严格的国际市场要求。

对此,TUV 南意志集团第三方检测机构南中国区区域经理杨军伟则告诉记者,为了应对新规出台,TUV 南意志集团已与国家鞋类检测中心(莆田)达成合作,出口欧盟及美国市场鞋企现可在省内送检,并同时可获得两份报告,不但为企业节约了检测时间,也为企业节省了一半的检测费用。据介绍,原来出口鞋企产品需同时获得两份检测报告才能合法出口,一份为专业第三方检测机构的检测报告,另外一份

则是国内国家鞋类检测中心出具的报告。此次国际第三方检测机构与省内国家鞋类检测中心的合作,对鞋企而言的确实是一件益事。

(晋江经济报)

国家药监局紧急通知要求禁用 8 种含塑化剂产品

鉴于有关部门从 4 家企业 8 种产品中检出邻苯二甲酸酯类物质(塑化剂的一种),国家食品药品监管局 6 月 11 日发出紧急通知,要求餐饮服务单位立即禁止采购和使用广州市美益香料有限公司生产的番石榴香精,广东省江门市高迪食品有限公司生产的绿茶粉、液态酥油和蛋牛奶香油,江门市展望食品有限公司生产的面包酵素改良剂,杭州溢香源生物科技有限公司生产的桂花香精、绿茶香精、杏仁香精。

紧急通知强调,各级餐饮服务食品安全监管部门要加强对辖区内餐饮服务单位的监督检查,对发现已采购相关产品的,立即进行封存,积极配合有关部门做好问题产品处置和召回。各级餐饮服务食品安全监管部门发现上述问题产品,要及时向当地政府上报相关信息,及时通报当地相关监管部门。

另据记者从国家食品药品监管局了解到,有 3 种邻苯二甲酸酯类物质能用于药品,且其使用有严格的限量标准,不允许超剂量使用。这 3 种邻苯二甲酸酯类物质包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯,目前我国使用的限量标准参照的是国际标准。2010 版药典显示,邻苯二甲酸二乙酯属于合法使用的药用辅料范畴,主要使用方向为增塑剂和包衣材料。

据悉,美国、欧洲等均允许这 3 种邻苯二甲酸酯类物质在药品中使用。国家食品药品监管局有关部门负责人表示,国家食品药品监管局正密切关注药品中塑化剂的问题,并已安排组织有关的监督检查及抽验。

(人民日报)