

文章编号: 0254 - 5357(2010)06 - 0735 - 07

地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨

王晓红, 王毅民*, 高玉淑, 樊兴涛
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 评介了目前中国地质标准物质研制中样品均匀性检验与评价所用方法, 包括: 检测方法, 统计判别模式, 结果的定性、定量表达和最小取样量确定等。对照国家相关技术规范、国际标准化组织导则和国际地质分析者协会的地质标准物质定值协议, 探讨了我国地质标准物质均匀性检验与评价中的难点及现存问题。

关键词: 地质标准物质; 均匀性检验与评价; 最小取样量

中图分类号: TQ421.31; O213.1 **文献标识码:** B

A Review on Homogeneity Testing Techniques for Geochemical Reference Materials in China

WANG Xiao-hong, WANG Yi-min*, GAO Yu-shu, FAN Xing-tao
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In this paper, the current techniques used for homogeneity testing of preparation of geochemical reference materials in China were reviewed. These techniques include the determination methods, the statistical strategies, the expression/documentations of the qualitative and quantitative results, the determination of the minimum sampling mass, etc. In addition, the difficulties and problems in homogeneity testing of geochemical reference materials in China were discussed, according to the Chinese national technical specifications, the guides of International Organization for Standardization (ISO) and relative rules from the International Association of Geoanalysis (IAG).

Key words: geochemical reference material; homogeneity testing and evaluation; minimum sampling mass

均匀性是标准物质最重要的基本特性之一, 1992年版的ISO导则30对标准物质(RM)的定义所作的重要修改, 就是加了“足够均匀”(sufficiently homogeneous)^[1]的限定。将样品的均匀性写入定义中, 放在与确定特性量值同样的位置, 进一步强调了均匀性的重要性。我国的国家一级标准物质技术规范(JJG 1006—94)共34条, 其中关于均匀性的条目就有8条, 比定值的条目(6

条)还多^[2]; 我国发表的标准物质文献, 除公布研制结果的文献外, 研究、讨论均匀性检验的文献也是最多的。随着现代分析技术精度、准确度的提高和取样量的减少, 对标准物质均匀性的要求越来越高。因此标准物质的均匀性检验不仅是标准物质研制过程中必不可少的步骤, 更是标准物质研制的重要研究内容。

标准物质的均匀性检验是标准物质研制中技

收稿日期: 2009-11-29; 修订日期: 2010-03-15

基金项目: 科技部科技基础工作专项基金资助(2006FY220500, 2001DEB20054); 中国地质调查国家专项工作项目资助(200120190107-06)

作者简介: 王晓红(1969-), 女, 山西沁县人, 研究员, 从事岩矿测试技术及标准物质研制方面的研究。
E-mail: wxh0408@sina.com。

通讯作者: 王毅民(1941-), 男, 河北南宫人, 研究员, 分析化学专业, 从事地质材料分析技术研究。
E-mail: wym7852@yahoo.com.cn。

术性较强、研究内容较多,也是难度较大的一个环节。我国在这方面的研究工作主要集中在均匀性检验的X射线荧光光谱(XRF)检测方法。本文将评介和探讨标准物质均匀性检验研究的更多方面,包括检测方法的选择与研究、检测结果的表达与评价、最小取样量的确定和超细标准物质的均匀性检验研究,并结合国家相关技术规范对子样抽取及检测元素选择等问题进行探讨。

1 检测方法选择与研究

按国家技术规范,对检测方法的要求是“选择不低于定值方法的精密度和具有足够高灵敏度的测量方法”。因此,均匀性检测方法是随定值方法的发展而变化的。20世纪80年代前,我国的地质分析技术还是以化学法为主,因此最早的地质标准物质的均匀性检测是采用化学法或以化学法为主,XRF方法仅用于验证^[3-5](当时,我国用XRF技术测定主元素的方法还不成熟);20世纪80年代中、后期,由于XRF技术的发展,并在我国得到广泛的应用,该技术才逐步成为地质标准物质均匀性检验的主要方法^[6-7]。演变过程列于表1。

表1 地质标准物质均匀性检验方法的变化^①
Table 1 The development of techniques for the homogeneity testing of geochemical reference materials

年代	标准物质	均检方法	检测元素	研制单位	均检单位	文献	
1978	DZS-1	化学为主	Si, Fe, Ni, Os, Ru	XIGMR	XIGMR	[3]	
	DZS-2	XRF验证	Fe, Ni		NRCC		
1983	GSD-1~	AAS	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb	IGGE	IGGE	[4]	
	GSD-8	NAA	Zr, Hf, Nb, Ce, Rb		IGGE		
		ICP-AES	Si, Al, Mg, Ti		BRIUG		
1986	GSR-1~6	AAS	Cu, Zn, Pb	IGGE	IGGE	[5]	
	GSS-1~8						
	GSD-9~12				XRF		Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nd
1989	GSMS-1	XRF	Si, Al, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Ce	IMG	NRCC	[6]	
	GSPN-1						
1993	GSR-9~12	XRF	Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nd	NRCC	NRCC	[7]	

① XIGMR—西安地质矿产研究所, IGGE—中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所, IMG—海洋地质研究所, NRCC—国家地质实验测试中心, TGA—天津地质研究院, BRIUG—核工业北京地质研究院; AAS—原子吸收光谱法, NAA—中子活化分析, ICP-AES—电感耦合等离子体发射光谱法。

地质标准物质的均匀性检验基本上都采用XRF方法或以XRF为主(除贵金属等特殊样品

外),研究、讨论应用这一方法技术的文献也较多^[8-14]。

XRF用于地质标准物质均匀性检验的主要优势在于:①测定主、次元素精密度最高;②样品直接压片制样,步骤简单,制样误差小;③一次制样可多次、多元素测定;④样品可长期保存,便于复查;⑤整个测定过程步骤简单,误差较容易统计计算^[13, 15-16]。

XRF法的缺点也是很明显的:①对微量元素测定精密度差,因而不适合痕量元素的均匀性检验。文献[11]对XRF检验标准物质中痕量元素的均匀性的专门研究表明,若要检验岩石中Cu等痕量元素的均匀性,其含量水平至少要在90 μg/g以上才能获得足够的测量精密度;②取样量较大,而且随原子序数的增大取样量迅速增加(将在以下最小取样量一节专门讨论)。

2 统计与判别模式和结果表达及评价

按我国规范,均匀性检验要做3项检测:测量方法变差、单元内变差和单元间变差;再作出两项判别:单元内变差与测量方法变差和单元内变差与单元间变差是否有统计学上的显著性差异;最后对样品的均匀性作出评价。待测特性量值的不均匀性误差与方法误差和预期不确定度相比:①可忽略不计(样品均匀);②太大,不可接受(不均匀);③相当,不可忽略,计入总不确定度中。

但在实际应用中,其作法与规范要求还是有差异的。大多数只作了两项检测:单元内变差和单元间变差;一项判别:用F检验或F检验和t检验来判别单元内变差与单元间变差是否有显著性差异,或辅以(总)相对标准偏差(RSD),即作出“均匀”或“不均匀”的评价。这样就常会出现两种相反的情况:一是F值虽在临界值内,但RSD较大,而实际上样品并不均匀(这是检测方法精密度较差造成的,方法精密度越差越容易通过F检验);二是F值虽超出临界值,但RSD很小,而实际上样品是均匀的(检测方法精密度较高,而且方法精密度越高越容易发现其差异)。因此,就提出了辅以RSD或绝对误差的补救办法^[4, 17]。造成上述情况的根本原因是缺少规范要求三项中的测量方法变差检测,即统计计算中没有从测定的总误差中分出方法变差和样品不均匀误差。

表2列出了中国一些典型地质标准物质均匀

性检验的判别模式和结果表达方法。

如何测定和统计计算方法误差和样品不均匀误差是实现上述三项检测、两项判别和作出最终评价的关键,也是均匀性检验研究最重要的课题之一。我国首批化探标准物质 GSD-1~8 的均匀性检验,采用将所抽取子样中的一个子样进行再研磨后分出 10 个子样测定,统计计算作为分析变差^[4]。储亮侏^[18]、蔡树型^[19]都指出了在均匀性检验时计算给出不均匀度数值的必要性^[19];王逸骏^[20]通过方差分析的数学模型,利用变差平方和的加和性分解出不均匀性方差,计算不均匀度;曹宏燕等^[21]提出了测试方法精密度参数进行均匀性检验的统计方法和单元内单次测定的实验方案。颜茂弘等^[8]在 F 检验或 t 检验遇到实验值大于临界值时,采用计算不均匀度的办法来辅助进行样品是否均匀的判断,在国内第一次使用了“不均匀度”的概念。文献^[16]从实验设计和统计计算上突破了上述难点:测定和统计计算了以 RSD 表示的测定方法变差,从而由检测的总变差扣除方法变差获得了以 RSD 表示的样品不均匀度误差(不确定度),实现了均匀性检测结果的定量表达^[22-25]。

表 2 地质标准物质均匀性判别模式及结果表达的变化

Table 2 The criterion and result expression of homogeneity testing for geochemical reference materials

标准物质	评价方法			均检单位	文献
	判别模式	辅助方法	表达方法		
DZS-1,2	F 检验	RSD 和绝对误差	定性说明,总 RSD	XIGMR	[3]
GSD-1~8	多层套合的 F 检验和 t 检验	RSD:0.85%~2.2%(主),1%~15%(痕)	定性说明,总 RSD 和分析变差(进一步研磨一份测量获得)	NRCC	[17]
GSR-1~6	多层套合的 F 检验和 t 检验	RSD 一般小于 2%	定性说明,总 RSD	IGGE	[4]
GSS-1~8					[5]
GSD-9~12					
GSR-9~12	多层套合的 F 检验和 t 检验	RSD	定性说明,计算了样品不均匀度(RSD)	NRCC	[7]
GSMS-1					
GSPN-1	F 检验	RSD 和相对极差	定性说明,总 RSD	NRCC	[6]
GSMS-2,3;					
GSPN-2,3	F 检验和 t 检验	RSD	定量表达,分别给出总、测定和样品 RSD	NRCC	[16]

按 ISO 导则 35 关于均匀性的概念,对于本质上就不均匀的地质材料,均匀性评价应包括 3 个参数:物质本身的均匀度(以 RSD 表示)、检测方法的参数(以 RSD 表示)和检测时的取样量。实验设计

上还要求检验单元内与方法之间和单元内与单元间两个方面的显著性差异^[26]。这显然是要求以定量的表达与评价为基础。早在 20 世纪 70 年代中期,Guizzi 等^[27]和 Colombo 等^[28]提出用“不均匀度”(degree of inhomogeneity)来定量表达和评价粉末标准物质的均匀性(以 RSD 来表示),而不采用复杂的统计学手续。Berkovits 等^[29]第一次直接给出了各组分最大不均匀误差,尽管这些数据来自模拟计算,但也用实验数据进行了部分检验。这些由理论计算样品不均匀度和利用粒度及矿物组成数据模拟计算样品中各元素最大不均匀误差的做法也是值得借鉴的。均匀性的定量表达侧重于测量方法不确定度和样品不确定度的计算,而不仅仅依赖于统计检验模式。

研究表明,就 74 μm (200 目)样品和当今的分析方法精密度及定值不确定度而言,对主次组分,很少、很难达到样品的不均匀不确定度可以忽略不计的程度(一般其 RSD 均在 0. $x\%$ 水平),当然样品不均匀误差很大,不可接受的情况也很少(除贵金属样品或严重污染),大多数是要将样品不均匀的不确定度计入扩展不确定度。然而,目前许多地质标准物质研制文献对均匀性的评价大多只定性说明“样品是均匀的”,而并无进一步的说明(常意味着可忽略不计)。因为如不计算出样品(不均匀)不确定度是难以作出规范所要求的均匀性评价(三种情况之一)。

3 最小取样量确定

保证样品足够均匀的最小取样量(简称最小取样量)是标准物质样品本身特性的一个重要特性指标,也是标准物质证书中的一项重要内容,是正确使用标准物质必须遵循的;但确定最小取样量却是一个看似简单,而细究起来又相当复杂的问题。

确定最小取样量是均匀性检验的一项重要任务。一般来说,均匀性检测时的称样量即可作为标准物质使用时的最小取样量,对于绝大多数地质标准物质来说给出的是 100 mg,因此简单;但当今地质标准物质均匀性检验基本都采用 XRF 方法,制样时取样量为 3~4 g,以此作为最小取样量,显然是难以接受的,这就使最小取样量的确定变得复杂。为解决这一问题,XRF 专家提出了以 XRF 测定时的实际有效样品量作为确定最小取样量的基础,并根据

X射线穿透物质的原理导出了大体相似的XRF分析实际有效取样量的计算公式^[8-10,12-15]。这个原理认为,对XRF测量真正有贡献的只是样片的表层部分而不是全样(越靠近表层贡献越大)。但这个量对不同元素差异很大,基本上是随原子序数的增加呈指数增长,而且还随样品而异:对于硅酸盐类岩石、土壤和沉积物来说,计算出从Si($Z=14$)到Sr($Z=38$)的实际有效取样量在 $x \sim xxxx$ mg水平。表3是计算的XRF测定海洋沉积物标准物质MSCS-1~5的有效样品量。

表3 XRF测量的实际有效样品量^①

Table 3 The effective sample weight for some element measurements by XRF

项目	m/mg						
	Na	Al	Si	Ca	Fe	Sr/g	Zr/g
λ, A	11.9	8.34	7.13	3.36	1.94	0.87	0.79
MSCS-1	3	8	9	37	125	1.0	1.4
MSCS-2	3	8	9	37	125	1.1	1.5
MSCS-3	4	8	9	33	140	1.1	1.6
MSCS-4	4	8	10	34	130	1.1	1.6
MSCS-5	3	8	9	37	125	1.1	1.5

① 样品半径1.5 cm,透过率因子0.1, λ 为元素的特征X射线波长。

用XRF测定样品时最小取样量对不同元素差异如此之大,如何确定是个难题。金秉慧^[30]在2003年指出用XRF检验均匀性时确定最小取样量存在的问题。应该承认,虽然用上述计算有效样品量并以此为依据确定取样量的复杂做法已被国内外使用;但实际上这个问题并没有真正得到解决^[30-31]。因为最小取样量是样品均匀性的特性指标,是样品粒度的函数,而XRF测定时的实际有效样品量主要决定于样品的平均原子序数,与样品均匀性无关。

田伟之等^[32-35]对中子活化分析(NAA)技术在标准物质定值、均匀性检验和元素的取样行为进行了系统研究,其中均匀性检验和元素的取样行为研究对于某些痕量元素的均匀性检验和最小取样量确定是值得关注的。

应该承认,从“最小取样量”的概念到确定方法均存在许多问题需要研究解决(即使是不同版本的ISO导则对此问题也有不同的说明),然而讨论这一问题的中文文献却极少。在ISO指南35中,推荐使用Ingamells取样常数法,该法在国内外都做过尝试^[33,36],而近年Geelhoed等^[37]基于质量

的多项分布计算方法也很受人们关注。

标准物质的最小取样量水平必须与现代的主流分析方法相适应。随着高灵敏度、小取样量现代分析技术的发展,“最小取样量”问题越来越引人关注^[38]。该文献指出了当今74 μm 标准物质100 mg取样量与现代地质分析主流分析技术不适应,并希望地质分析者、标准物质研制者和实验管理部门共同关注和解决这一问题。

4 取样方式和检测元素选择的探讨

4.1 取样方式

国家技术规范^[2]对标准物质均匀性检验的抽取单元数(对于粉体地质标准物质一般指最小包装单元,瓶)给出了明确规定(第3、4条),对取样方式也给出了“取样点的分布对于总体样品应有足够的代表性”,“粉体物质应在不同部位取样”和“进行随机取样”等原则说明(第5条)。由于统计检验时要检验单元间与单元内变差(或直接称瓶间、瓶内),因此要抽取的单元数应在瓶间和瓶内合理分配。实践中就如何从瓶间、瓶内抽取样品,却存在着不相同的两种作法。

一是:从随机抽取的 m 瓶中每瓶各取一个子样,共 m 个子样作为瓶间样本;再从 m 瓶随机抽取的一瓶中,取 n 个子样作为瓶内样本。

二是:从随机抽取的 m 瓶中每瓶各取两个子样 m_a 、 m_b (双份), m_a 系列子样作为瓶间样本, m_b 系列作为瓶内样本。

按照瓶间、瓶内的中文涵义和新的ISO指南35关于瓶内变差的定义^[39],前者是很容易理解的,但该法见诸文献较少^[40-41];然而后者是我国标准物质均匀性检验中最普遍的做法。

4.2 检测元素的选择

国家规范(第6条)对于选择检验元素的表述是“对具有多种待定特性量值的标准物质,应选择有代表性的和不容易均匀的待测特性量值进行均匀性检验”。这里没有规定检测元素的数量或比例,但却清楚地表述了对待检组分的要求“有代表性和不容易均匀”。这对定值组分多的地质标准物质来说是重要的。然而,实践中人们对这条规范的理解还是有较大的差异。表4列出了部分硅酸盐类岩石、沉积物和土壤标准物质均匀性检验的元素选择;表5给出了我国海洋沉积物标准物质均匀性检验元素的统计。

表 4 部分硅酸盐类岩石、沉积物和土壤标准物质均匀性检验的元素

Table 4 The elements determined in homogeneity testing for some silicate, sediment and soil reference materials

标准物质	检测元素	定值组分数	文献
DZS-1,2	Si, Fe, Os, Ru	59	[3]
GSD-1~8	Si, Al, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Nb, Zr, Ce, Hf, Pb	67	[4]
GSR-1~6			
GSS-1~8	Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nd, Pb	69~73	[5]
GSD-9~12			
GSR-9~12	Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nd	70	[6]
GSR-13~15;			
GSS-9, 1a;	K, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Y	65~69	[42]
GSD-13;			
GSD-14			

表 5 我国海洋沉积物标准物质均匀性检验元素统计

Table 5 The elements determined in homogeneity testing for marine sediment reference materials in China

样品	检测元素	定值组分数	文献
GBW 07313 ^①	Si Al - Ca Ti - Fe - Sr Zr Ce	56	[6]
GBW 07315	Si Al - Ca Ti Mn Fe - Sr Zr -	65	[22]
GBW 07316	Si Al - Ca Ti Mn Fe - Sr Zr -	65	[22]
GBW 07333	Si - - Ca Ti - Fe Cu - Zr -	53	[43]
GBW 07334	Si - - Ca Ti - Fe Cu - Zr -	63	[43]
GBW 07335	Si Al K Ca Ti - Fe - Sr Zr -	51	[44]
GBW 07336	Si Al K Ca Ti - Fe - Sr Zr -	51	[44]
MSCS-1~5	Si Al - Ca - - Fe - Sr Zr -	52	[25]
	主、次量元素	痕量元素	

① GBW 07313 中的 Ce 含量高达 998 $\mu\text{g/g}$, 是海洋地质特别关注的元素。

由此可以看出, ① 虽然这些标准物质定值组分达 50~70 个, 但均匀性检测的组分数量除第一批化探标准 (GSD-1~8) 外在 5~9 个, 而多数为 6~8 个; ② 虽然这些标准物质的基本组成相似 (硅酸盐类), 但被检测元素却有较大差异: 表 4 中的样品侧重于痕量元素, 而海洋沉积物标准则以主次组分居多。

作者认为, 主、次和痕量组分的均匀性都应是重要的。但对于加工后的样品, 主组分的均匀是基本的, 具有共性; 痕量元素的均匀性具有特殊性, 应根据样品特点予以选择性关注。规范对检测组分的选择并不分主、痕组分, 只强调“代表性和不易均匀”。对于硅酸盐类样品, 具有双重特点的无疑应首推 Si、Al、Ca 和 Fe, 其他组分则根据样品特点选

择 (Zr 和 Sr 常作为代表性痕量元素被选择)。

影响检测元素选择的另一重要因素是检测的技术方法。现代的 XRF 技术测量大多数主次组分的精密度水平较高 (除 H_2O^+ 、 CO_2 和 FeO 等), 与样品的均匀度水平相当 (RSD 大多 $< 1\%$)。如果样品不均匀容易被检测; 而测量痕量元素的精密度水平较低 (在 $x\% \sim xx\%$ 水平, 检出限附近元素的精密度为 50%), 与样品的均匀性水平不在同一量级, 难以检测到真实的均匀度 (除非存在严重外来污染)。因此, 除专门需要, 均匀性检验大多不选含量很低的痕量元素。茅祖兴^[11]专门研究了痕量元素的均匀性检验问题, 认为要检验岩石中的 Cu 这类痕量元素的均匀性, 其含量水平至少要在 90 $\mu\text{g/g}$ 以上。

杨卓孚^[45]讨论地质标准物质均匀性检验时, 也提出应选择有代表性的项目进行均匀性检验。但是, 最近却强调海洋沉积物标准物质应补充检验 100 $\mu\text{g/g}$ 以下的痕量元素的均匀性, 笔者不解其依据。这里需要指出的是, 用 XRF 检验地质样品痕量元素的均匀性时, 直接采用计数统计可以得到相当高的测量精密度, 但这主要是高的背景计数造成的, 一旦扣除背景, 测量痕量元素的真实精密度仍是很低的。因此, 检测痕量元素的均匀度仍是比较困难的。

另外还需要特别指出的是, 已有经验表明: Al 常是均匀性检验中均匀性最差的元素 (这可能与使用高铝陶瓷的球磨设备有关), 应引起关注, 也是作者在选择均匀性检验元素总是包括 Al 的原因。

5 结语

尽管我国标准物质研制中的研究工作总体相对薄弱; 但在均匀性检验方面的工作还是较活跃的。检测方法基本以 XRF 为主; 判别模式和结果表达大多采用 F 检验 (t 检验) 附 RSD 大小情况而做出“均匀”或“不均匀”的定性结论, 也有少数给出样品不均匀度的定量数据 (以 RSD 表示); 最小取样量问题已受到重视, 但还缺乏科学、有效的确定最小取样量的方法, 大多笼统地给出 100 mg 最小取样量的从众数据; 在取样方式和检测组分选择等方面也存在不少值得研讨的问题。研究工作还不够深入, 急待研究、接纳国际通用作法。

我国地质标准物质均匀性检验中, 最值得关注的问题是样品不确定度的定量表达、评价和最小取

样量的确定。我国对标准物质均匀性检验的观念、认识及作法与国外有一定差异,应加强相关的研究工作。对于地质标准物质研究者来说,新的 ISO 指南 35 和 IAG 的地质标准物质定值文件是特别值得研究的。2006 版的 ISO 导则 35 与前版相比增加了很多内容,其中关于均匀性评价部分更是值得研究和采纳的。我国的标准物质技术规范已执行 16 年,而且相对简单,现在该是研究新版 ISO 导则 35 并据此结合我国的经验来修订这个规范的时候。

规范是标准物质研制最重要的文件,但规范主要对最重要、最基本和具有共性的原则作出规定,而不太可能规定细节、特殊性。规范也来自于实践,各类标准物质的研制工作不仅要遵循、实践规范,还应在实践过程中发现、研究新问题,为规范的发展提供丰富素材,这也是“研制”工作的内容和职责,ISO 指南的不断修订就是个不断完善的过程。中国地质标准物质体系的形成已成为中国地质分析影响最广、持续时间最长的重要成果。地质标准物质类型多、组成复杂、定值组分多,地质标准物质研制者应该为标准物质制备技术作出更大贡献^[46]。

6 参考文献

- [1] ISO Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials [S]. 2nd ed. International Organisation for Standardisation (Geneva), 1992: 1-8.
- [2] 国家技术监督局. JJG 1006—94, 一级标准物质技术规范[M]. 北京:中国计量出版社,1994:1-3.
- [3] 杨丽华. 铬铁矿和超基性岩标准样品的制备[J]. 中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊,1981(3):85-92.
- [4] 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 GSD 1-8[M]//地质专报. 系列9. 第一卷. 北京:地质出版社,1986:2.
- [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 GSR 1-8, GSS 1-8, GSD 9-12[M]//地质专报. 系列9. 第二卷. 北京:地质出版社,1987:8-10.
- [6] Chen Guofang, Wang Jiwu. The preparation of marine geochemical certified reference materials—Polymetallic nodule GSPN-1 and marine sediment GSMS-1 from the Pacific Ocean[J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(1): 119-125.
- [7] 岩石标准物质研制小组. 岩石标准物质的研制[J]. 岩矿测试,1995,14(2):114-161.
- [8] 颜茂弘,鲍琪儿,王祖荫,应志春,梁国立,罗代洪. 岩石标准物质均匀性的 XRF 检查法[J]. 岩矿测试,1988,6(1):61-64.
- [9] 王光中,郭业勤,朱永清. X 射线分析中饱和厚度与取样量的理论计算[J]. 地质实验室,1989,5(4):228-231.
- [10] 茅祖兴,鲁豪东. X 射线荧光光谱法检验标准物质的均匀性[J]. 光谱学与光谱分析,1991,11(3):62-65.
- [11] 茅祖兴. XRF 检验标准物质中痕量元素的均匀性[J]. 分析测试学报,1994,13(3):19-23.
- [12] 李国会,樊守忠. X 射线荧光光谱法在标准物质均匀性检验中的应用[J]. 地质实验室,1995,11(1):40.
- [13] 王毅民. 浅谈地质标准物质的均匀性——概念、检验与表达[C]//分析检测计量保证学术研讨会论文集. 1995:147.
- [14] 李国会. 均匀性检验中用 X 射线计数与含量计算 F 值的比较[J]. 地质实验室,1996,12(4):249-252.
- [15] 王毅民,王晓红. 我国地质分析中 X 射线光谱技术的回顾与发展[J]. 岩矿测试,2000,19(4):275-285.
- [16] 王毅民,滕云业,罗代洪,高玉淑. 大洋多金属结核及深海沉积物标准物质研制工作简述[J]. 岩矿测试,1997,16(3):161-169.
- [17] 西安地质矿产研究所. 铬铁矿和超基性岩标准样品的研制及测试方法[R]. 北京:中国地质科学院,1980:7-21.
- [18] 储亮倬. 标准物质的均匀性检验与均匀度测量[J]. 地质实验室,1986,2(3):178-182.
- [19] 蔡树型. 粉末样品均匀性检验的探讨[J]. 地质实验室,1988,4(4):248-253.
- [20] 王逸骏. 标准物质均匀性检验剖析[J]. 理化检验:化学分册,1997,30(10):468-471.
- [21] 曹宏燕,钱家松,王成章,蔡琪云. 标准物质均匀性检验和统计方法研究[J]. 分析科学学报,1995,11(3):51-55.
- [22] Wang Yimin, Luo Daihong, Gao Yushu, Song Haowei, Li Jiayi, Chen Weiyue, Teng Yunye, Zhou Shiguang. A preliminary study on the preparation of four pacific ocean polymetallic nodule and sediment reference materials: GSPN-2, GSPN-3, GSMS-2 and GSMS-3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(2):247-255.
- [23] WANG Xiaohong, GAO Yushu, WANG Yimin, Andreev S I. Three seamount Co-rich crust reference materials: GSMC-1 ~ 3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 2003, 27(3): 251-257.

- [24] WANG Yimin, GAO Yushu, WANG Xiaohong, Wu Shuqi. Investigations into the preparation of geochemical reference materials that have an ultra-fine particles size [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 113-122.
- [25] Wang Xiaohong, Wang Yimin, Gao Yushu, Huang Yongyang, Wang Zhenyu, Shi Xuefa. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials (MSCS-1~5) with ultra-fine particle size distributions [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33(3): 357-368.
- [26] ISO Guide 35, Certification of reference materials—General and statistical principles[S]. 1989.
- [27] Guizzi G, Colombo A, Girardi F, Pietra R, Rossi G, Toussaint N. Comparison of various analytical techniques for homogeneity test of candidate standard reference materials[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1977, 39: 263.
- [28] Colombo A. A look at the homogeneity of powdered materials from a theoretical and experimental standpoint [Z]. EUR 5657e. 1977:1-19.
- [29] Berkovits L A, Obolyaniova V G, Baturin G N. Standard specimens of iron manganese nodules and surrounding sediments[J]. *Oceanology*, 1990, 30(3): 329-335.
- [30] 金秉慧. 地质标准物质十年回顾[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 188-200.
- [31] 王毅民, 高玉淑, 王晓红. 中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 55-63.
- [32] Tian Weizhi, Peng Lixin. A study on sampling representativeness of IAEA RM SD2M22/ TM marine sediment by INAA[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1992, 162: 63-70.
- [33] 倪邦发, 王平生, 聂辉玲, 田伟之, 王毅民. 中子活化分析大洋多金属结核标准物质的研究[J]. 岩矿测试, 1997, 16(3): 170-173.
- [34] 田伟之, 倪邦发, 王平生, 陈细林, 黄东辉, 张兰芝, 张贵英, 刘存兄, 刘立坤. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用 III. NAA 用于多元素取样行为的定量表征[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(2): 65-69.
- [35] 黄东辉, 王平生, 田伟之, 倪邦发, 刘存兄, 张贵英, 肖才锦, 胡炼, 吕鹏. NIST 候选标准物质 RM 2703 中多元素取样行为的中子活化分析[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(1): 61-64.
- [36] Ingamell C O. Applied geochemical analysis [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986: 4-5.
- [37] Geelhoed B, Glass H J. A new model for sampling of particulate materials and determination of the minimum sample size [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25(2/3): 325-332.
- [38] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 高玉淑, 樊兴涛, 温宏利. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. 地质通报, 2009, 28(6): 804-807.
- [39] ISO Guide 35, Reference materials—General and statistical principles for certification[S]. 3 ed. 2006.
- [40] 环境标准参考物质科研协作组. 环境标准参考物质的制备、分析和定值[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 258.
- [41] 方朝萌, 田伟之. 我国首批食品标准参考物质的定值与均匀性的测定[J]. 同位素, 1990, 3(2): 111-114.
- [42] 王春书, 顾铁新, 迟清华, 鄢卫东, 鄢明才. 新系列岩石和水系沉积物地球化学标准物质[J]. 物探与化探, 2000, 24(4): 246-249.
- [43] 吕海燕, 王正方, 陈维岳, 高爱国. 黄海沉积物标准物质研制[J]. 海洋通报, 2004, 23(5): 71-76.
- [44] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 沈恒培, 王振宇. 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.
- [45] 杨卓孚. 岩矿石地质标准物质研制中的几个问题[J]. 化工矿产地质, 1996, 18(3): 233-237.
- [46] 王毅民, 陈幼平. 近30年来我国地质分析重要成果评介[J]. 地质论评, 2008, 54(5): 653-669.